

導電性高分子 PEDOT/PSS のキャリア伝導機構のテラヘルツ分光による解明

荻野槿子 1、郭紫荊 2

1 工学系研究科 物理工学専攻 高橋研究室

2 新領域創成科学研究科 物質系専攻 岡本・貴田研究室

要旨

導電性高分子の代表物質 PEDOT/PSS のキャリア伝導機構を調べるために薄膜のテラヘルツ時間領域分光(1 meV~10 meV)と広帯域反射分光(10 meV~4 eV)を行った。PEDOT/PSS はエチレングリコール添加や、 H^+ ドーブ、脱ドーブによって直流伝導度が変わることが知られている。本研究では PEDOT/PSS のエチレングリコール添加、添加なし、 H^+ ドーブ、脱ドーブという異なる条件の 4 種類の薄膜のテラヘルツ伝導度を測定した。その結果、直流伝導度の大小関係を反映したテラヘルツ伝導度が得られ、エチレングリコール添加なしの薄膜ではキャリアの局在効果が観測された。また、エチレングリコール添加薄膜において、テラヘルツ伝導度に加え、遠赤外領域から可視領域の広帯域反射率スペクトルを測定し、正確なクラーマス・クロニーヒ変換を行うことによって広帯域伝導度スペクトルを獲得することに成功した。広帯域伝導度スペクトルではキャリアの Drude 的応答を観測した。

著者紹介

荻野槿子：専門は磁性体の光物性。本研究では、テラヘルツ分光測定、テラヘルツ分光解析を担当。

郭紫荊：専門は導電性高分子の広帯域分光測定。本研究では、遠赤外～紫外分光測定、クラーマス・クロニーヒ解析を担当。

1. 研究背景

導電性高分子は高導電性、軽量、柔軟、加工しやすいなどの特長から、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている。一方、固体結晶とは異なる複雑な構造を有することから、そのキャリア伝導の機構は多くの場合未解明である。代表的な導電性高分子材料の一つが、ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PSS)とポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)からなる PEDOT/PSS である。図 1(a)に PEDOT/PSS の構造を示す。PEDOT は、6-18 個の PEDOT(3,4-エチレンジオキシチオフェン)分子が重合したオリゴマー

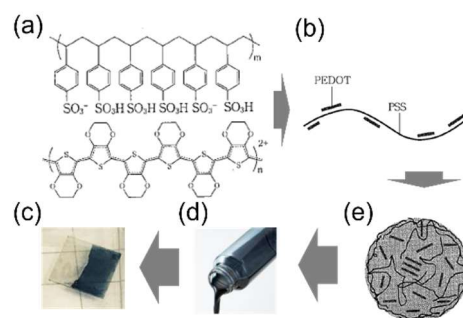


図 1 導電性高分子 PEDOT/PSS の高次階層構造。

であり、鎖状高分子強酸である PSS によって酸化され、キャリア(正孔)がドーピングされる。PEDOT 分子と PSS 分子の結合により、図 1(b)のような鎖型の二次構造が形成される。鎖が集合することで図 1(e)に示すコロイド状の三次構造をとる。このコロイドは、鎖状の PSS が殻となり、内部に PEDOT 分子が不規則に並ぶことで形成される。コロイドは水に均一に分散させることができる(図 1(d)) ため、スピコート等の手法により容易に薄膜作製が可能である(図 1(c))。

PEDOT/PSS の伝導度制御の行った先行研究は代表的なものが 2 例あり、キャリア伝導機構の解明への足掛かりとなっている。1 つ目は、図 2(a)に示すように PEDOT/PSS の水分散液に少量のエチレングリコール(EG)を添加することで、薄膜の電気伝導度が 100 倍向上することの報告である[1](図 2(a))。これはコロイド内部の PEDOT 分子が結晶化することでキャリアの分子間移動が促進されることに起因する。2 つ目の先行研究はプロトンドーピングによる電気伝導度の向上である。図 2(b)は EG 添加を行った PEDOT/PSS 薄膜に

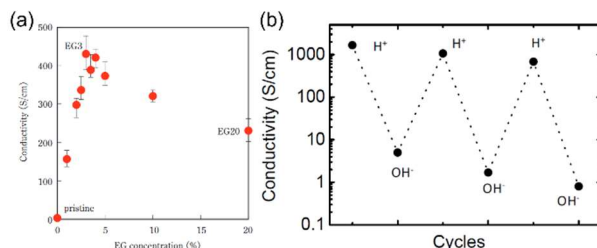


図 2 (a)PEDOT/PSS 薄膜の電気伝導度のエチレングリコール添加濃度依存性[1]. (b)エチレングリコール添加 PEDOT/PSS 薄膜の電気伝導度における H⁺ドーピングおよび脱ドーピングプロセスの可逆性[2].

H⁺ドーピング(硫酸処理)、脱ドーピング(水酸化カリウム処理)を交互に行ったあと測定された電気伝導度である。PEDOT/PSS に H⁺ドーピングを行うと電気伝導度が 500 S/cm から 1000 S/cm と 2 倍に増大する。プロトンが PEDOT 分子に結合し、ホールがドーピングされるためであると考えられている。脱ドーピングによりプロトンを引き抜くと電気伝導度は~1 S/cm まで減少する。

このように導電性高分子 PEDOT/PSS は伝導度制御の方法は個別に確認されているが、キャリア伝導機構について未解明な点が多い。そこで、テラヘルツ~紫外光領域の光学スペクトルを観測することで、キャリア伝導機構に関する考察を行った。

2. 研究手法

2. 1. 試料準備

試料は石英基板上の PEDOT/PSS 薄膜を用いた(図 3)。試料は産総研の向田・ウェイグループに提供していただいた。PEDOT/PSS 薄膜は処理なし、EG 添加、硫酸処理(H⁺ドーピング)、水酸化カリウム処理(脱ドーピング)という伝導度が異なる 4 種類の試料を用いた。テラヘルツ分光では基板の透過波形と薄膜+基板の透過波形の双方が必要になるため、図 3 に示すように薄膜試料の一部を除去して、基板と薄膜の透過波形を同時に測定可能にした。薄膜の厚みは 100 nm と 800 nm のものを使用した。

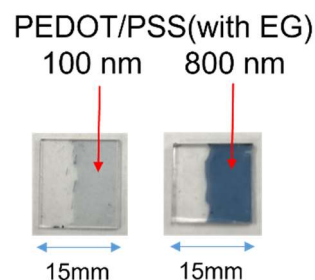


図 3 石英基板上の PEDOT/PSS 薄膜.

2. 2. テラヘルツ分光測定

テラヘルツ時間領域分光を行った。光源には波長 800 nm, 時間幅 100 fs のフェムト秒レーザーを用いた。テラヘルツ光の発生, 検出には光伝導アンテナを用いた。図 4 に本実験に用いたテラヘルツ光の時間領域の波形とそのスペクトルを示す。図 4(b)より、本測定系では 10 meV 付近までの光学スペクトルが測定可能である。時間領域分光では透過波形の電場強度絶対値と位相が測定されるため、光学伝導度の実部と虚部を同時に取得可能である。

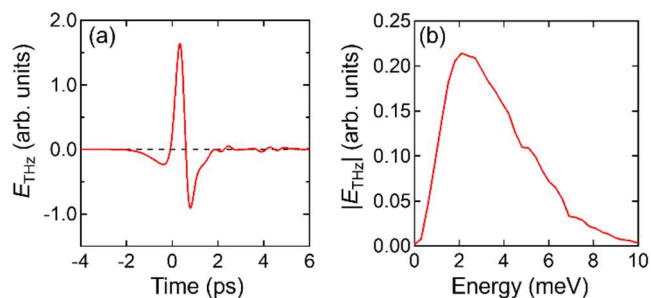


図 4 測定に用いたテラヘルツ光の(a)時間領域の波形. (b)フーリエ変換スペクトル.

3. 結果と考察

3. 1. 伝導度制御時の PEDOT/PSS におけるテラヘルツ分光

①EG 添加 (nondope), ②EG 添加なし (without EG), ③EG 添加後硫酸処理した (H^+ doped), ④EG 添加後水酸化カリウム処理した (OH^- doped) PEDOT/PSS の 4 種類の膜厚約 100 nm の薄膜試料に対して, THz 時間領域分光を行った。サンプルごとに真空の透過波形 (blank), 基板の透過波形 (substrate), 基板+試料の透過波形 (sample) の測定が行われた。

解析過程を示すために、膜厚 100nm・EG 処理した PEDOT/PSS 試料 (nondope) を例に、得られた電場-時間波形を図 6(a)に示す。

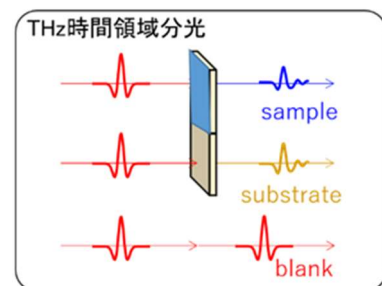


図 5 薄膜試料における THz 時間領域分光.

電場-時間波形から得られた、nondope PEDOT/PSS 試料の基板と薄膜の透過率スペクトルをそれぞれ図 6(b)黄色線と青線に示す。

図 6(b)より、基板材料である合成石英は、吸収のために THz 領域では透過率が高周波側に向かって減少する。一方、PEDOT/PSS 薄膜の透過率スペクトルは相対的に平坦な形状を示す。

キャリアの特性を評価するために、光学伝導度を導出した。複素透過率に薄膜解析の Tinkham 公式[3] (下に参照)を適用することで 4 種類の PEDOT/PSS の伝導度スペクトルが得られた。結果を図 7 に示す。

$$t(\omega) = \frac{2N(1 + N_s) \exp\left(-\frac{i\omega(N-1)d}{c}\right)}{(N + N_s)(N + 1) - (N - N_s)(N - 1) \exp\left(-\frac{i2\omega Nd}{c}\right)}$$

$$\ast N(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega),$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega) [E = E_0 e^{-ikx}]$$

ただし、 $t(\omega)$ は角周波数に依存する薄膜の複素透過率、

N と N_s はそれぞれ薄膜と基板の複素屈折率、 d は薄膜の厚み、 c は光速である。

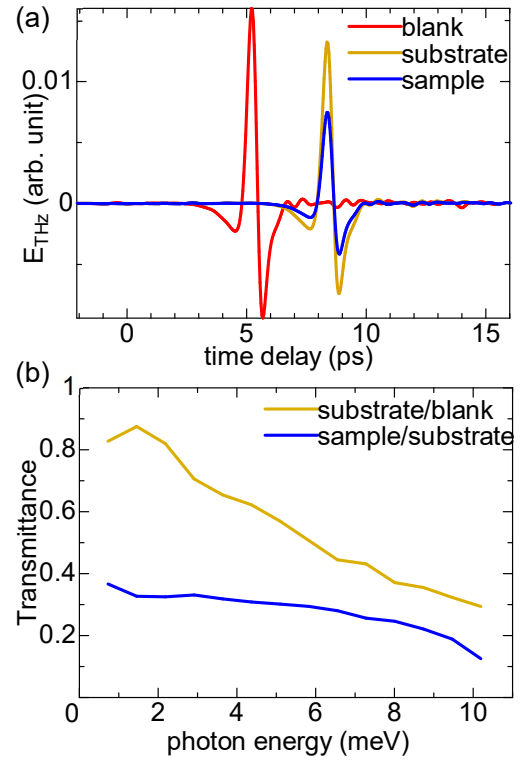


図 6(a) nondope 100nm PEDOT/PSS 電場-時間波形.
(b) nondope 100nm PEDOT/PSS 透過率.

伝導度は大きいものから H⁺ doped, nondope, without EG, OH⁻ doped になる。この順番は直流領域で測定した伝導度の大きさと整合する。

伝導度実部に関して, nondope は平坦な形状を示す一方, without EG が低周波側に向けて減少する。虚部に関しては, without EG の絶対値が nondope より大きい。PEDOT/PSS 薄膜のテラヘルツ分光の先行研究でも EG 添加された (nondope) PEDOT/PSS と EG 添加されていない (without EG) PEDOT/PSS の光学伝導度が同様の傾向を示しており, without EG においてキャリアが局在性を示すことに由来すると Localization-modified Drude model から解析されている[4]。本試料も同様に H⁺ doped と nondope に対して without EG におけるキャリアの局在性が大きいことが推測される。

3. 2. PEDOT/PSS 薄膜の広帯域光学伝導度スペクトルの導出

膜厚 800nm の EG 処理された PEDOT/PSS 薄膜に対して,

広帯域の複素光学伝導度スペクトルの測定を行った。テラヘルツ領域に関しては透過測定により, 複素光学伝導度を直接的に得られる。遠赤外以上の領域は吸収が大きいため, 反射測定のみが可能である。したがって, 広帯域の反射率スペクトルをクラマース・クローニツヒ変換することで複素光学伝導度スペクトルを測定した。

1.2~4 meV については高橋研究室のテラヘルツ時間領域分光装置, 4~10 meV は岡本研究室で新しく整備された THz 時間領域分光装置, 0.01~0.1eV はボロメーターによるフーリエ変換赤外分光装置, 0.1~0.7 eV は水銀カドミウムテルル検出器を用いたフーリエ変換赤外分光装置, 0.7~4 eV は可視—紫外顕微分光装置を使用した。

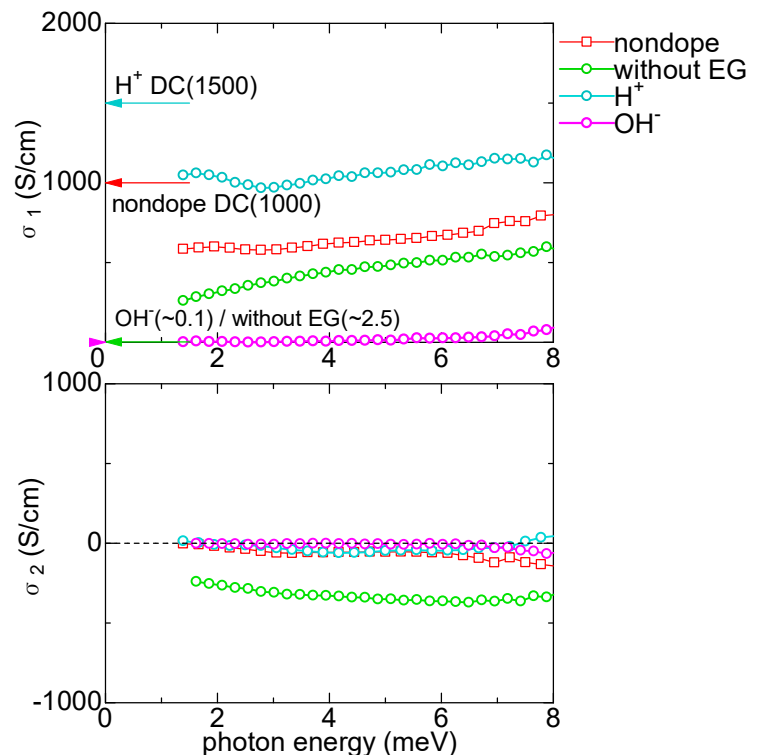


図7 伝導度制御時の PEDOT/PSS (膜厚 100nm)におけるテラヘルツ伝導度スペクトル。DC は直流伝導度を意味する。

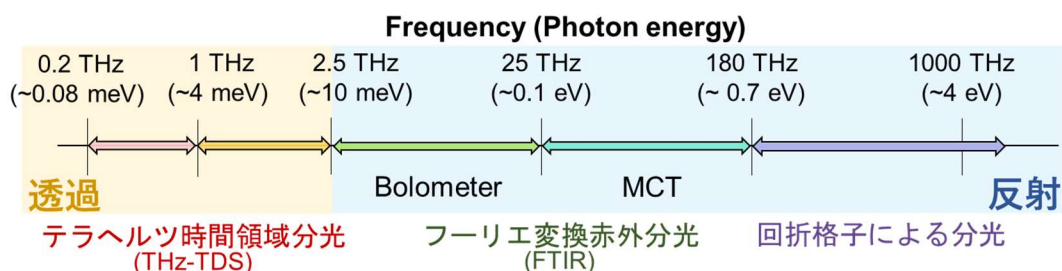


図8 各周波数領域における分光手法。

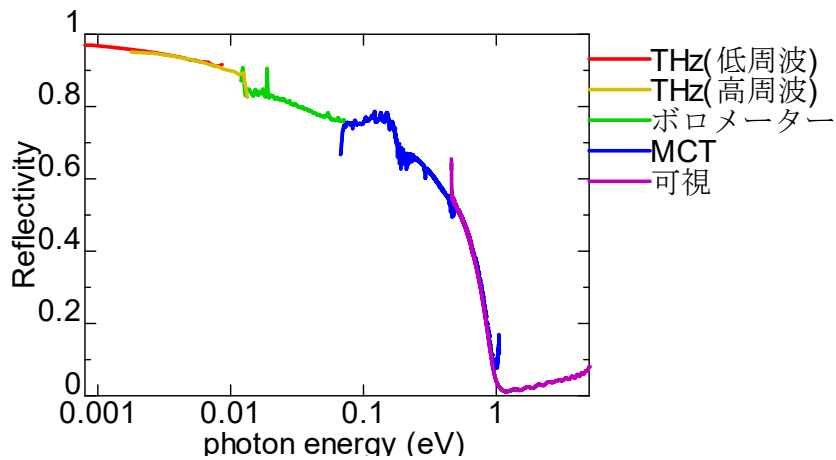


図9 nondoped PEDOT/PSS(膜厚 800nm)における広帯域反射率スペクトル.

反射率スペクトルの測定結果を示す. 各領域の反射率は矛盾なく接続されている. このようにして得られた広帯域反射率スペクトルをクラマース・クロニーヒ変換すると, 以下 (図 10) の伝導度スペクトルが得られた.

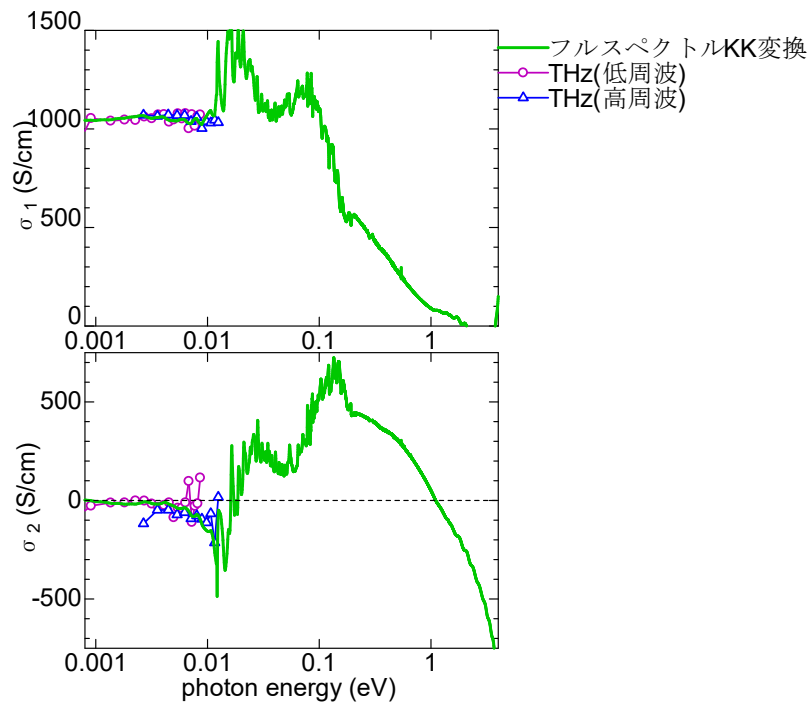


図10 KK変換による nondoped PEDOT/PSS(膜厚 800 nm)広帯域光学伝導度スペクトル.

クラマース・クロニーヒ変換により得られた広帯域光学伝導度スペクトルは、テラヘルツ領域で直接得られた伝導度スペクトルとよく一致している. 本スペクトルは低エネルギー領域でフラットに近く, 約 0.1 eV 以上では伝導度の実部が 0 に向けて落ち込んでいく. このふるまいは伝導体の光学伝導度を表す Drude モデルと整合している.

謝辞

本研究の遂行にあたって、指導教員である高橋陽太郎准教授、岡本博教授には多大なご支援、ご指導をいただいたことに深く感謝いたします。また副指導教員である岡本博教授、竹谷純一教授にも、本研究の提案に許可、アドバイス等いただけたことに感謝いたします。最後に、自発融合研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] 奥崎秀典 PEDOT/PSS の階層構造と電気伝導度向上のメカニズム 応用物理 **83**, 834 (2014).
- [2] S. He, M. Mukaida, K. Kirihara, L. Lyu, and Q. Wei Reversible Protonic Doping in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Polymers **10**, 1065 (2018).
- [3] M. Tinkham Energy Gap Interpretation of Experiments on Infrared Transmission through Superconducting Films Physical Review **104**, 845 (1956).
- [4] M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki Effect of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) studied by terahertz and infrared-ultraviolet spectroscopy Applied Physics Letters **99**, 143307 (2011).