

種々の溶媒で処理した PEDOT 薄膜の熱電特性

Thermoelectric properties of PEDOT films treated by various solvents

阪大院基礎工, °大塚 啓志, 後北 寛明, 多田 博一

Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.

°Hiroshi Otsuka, Hiroaki Ushirokita, Hirokazu Tada

E-mail: otsuka-k@molelectronics.jp

【はじめに】環境に調和した、軽量で柔軟な熱電変換素子の実現のため、さまざまな有機材料の熱電性能が研究されている。最近、Pipe らが導電性高分子 PEDOT:PSS[Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)]薄膜を極性溶媒 Dimethyl sulfoxide(DMSO)で処理することで $ZT=0.42$ を示すことを報告している[1]。これは膜の結晶性やカウンターイオン・キャリア濃度を制御することが熱電性能向上に極めて重要であることを示唆している。今回我々は、 H_2SO_4 水溶液で処理した PEDOT:PSS 膜の電気伝導率が 3000 S/cm と極めて高い値を有すること[2]に着目し、本試料を種々の溶媒で処理することで膜の物性制御を試み、その熱電特性を調べた。

【実験】ガラス基板上に導電性高分子 PEDOT:PSS(CleviosTM PH1000)をスピンコート法により成膜した。その後、 $3M\ H_2SO_4$ 水溶液を PEDOT:PSS 膜上に滴下し、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ でベークした。さらに H_2SO_4 水溶液で処理した膜は塩基性溶媒である Dimethylaminoethanol(DMAE)、NaOH 水溶液、また極性溶媒 DMSO をそれぞれ滴下し、処理した。作製した PEDOT:PSS 膜の電気伝導率は 4 端子法を用いて、ゼーベック係数はペルチェ素子で温度勾配を設け、熱電対で起電力および温度差を測定することで求めた (図 1)。

【結果】結果を表 1 に示す。 H_2SO_4 水溶液で処理した PEDOT:PSS 膜は電気伝導率が 2990 S/cm と非常に高い値を示し、文献値[2]と一致している。また、この値は DMSO で処理した膜[1]と比較すると 3 倍以上の電気伝導率である。一方で、ゼーベック係数は $11\text{ }\mu\text{V/K}$ という値が得られた。つづいて、これらの膜を DMAE で処理したところ、電気伝導率は 60 % 程度低下したが、ゼーベック係数が 90% 程度向上し、 $PF=\sigma S^2$ は未処理の膜に対して 50 % 程度大きな値を示した。おなじく、NaOH 水溶液で処理した膜においても電気伝導率の低下とゼーベック係数の向上が見られた。通常、ゼーベック係数はキャリア濃度に対して単調減少することが知られている。本実験で得られた挙動は、塩基性溶媒で処理することにより膜中のカウンターイオンが脱離することでキャリア濃度が低下したことによるものと考えられる。同様に、DMSO に浸しキャリア濃度の制御を試みたが、高い効果を得ることは出来なかった。発表では強い還元剤である Tetrakis(dimethylamino)ethylene(TDAE)で処理した膜やカウンターイオンの異なる PEDOT:Tosylate の熱電性能と比較して報告する。

表 1. 各試料の処理方法と熱電特性。

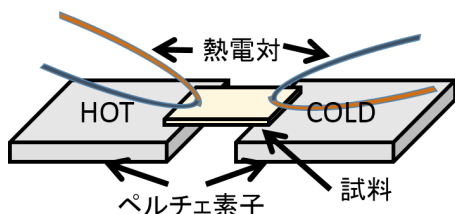


図 1. ゼーベック係数測定の様式図。

処理方法	$\sigma(\text{S/cm})$	$S(\mu\text{V/K})$	$PF(\mu\text{W/mK}^2)$
$H_2SO_4(\text{aq})$	2990	10.0	29.9
$H_2SO_4(\text{aq})+\text{DMAE}$	1230	18.9	43.9
$H_2SO_4(\text{aq})+\text{NaOH}(\text{aq})$	1110	16.0	28.4
$H_2SO_4(\text{aq})+\text{DMSO}$	1000	12.0	14.4
DMSO treated[1]	885	73	469

[1] G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nature Mater.*, AOP.[2] Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2436-2440 (2012).