

気相重合 PEDOT 薄膜の導電率制御と熱電特性評価

Thermoelectric Property of the Vapor Phase Polymerization PEDOT thin films

神戸大工, °平井 愛, 堀家 匠平, 小柴 康子, 森本 勝大, 石田 謙司

Kobe Univ., °Mama Hirai, Shohei Horike, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Kenji ishida

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

[研究背景]

近年、身近なエネルギーを電力として有効活用するエナジーハーベスティングが注目を集めている。本研究では熱電変換技術に注目し、従来の無機熱電材料に比べ、低環境負荷、フレキシブル、大面積化が容易である有機熱電材料として気相重合ポリ 3,4 エチレンジオキシチオフェン:PEDOT(Fig. 1)に注目した。PEDOT はドーパ (酸化) により中性状態からポーラロン、バイポーラロンへと酸化状態が変化することから、ドーパ量の制御により、導電性を変化させることができる。そこで、PEDOT を気相重合法(VPP)によりデバイス基板上で直接合成、薄膜化し、反応時間(重合度)やドーパントとなる重合開始剤の添加量等の反応条件による導電率の制御を試み、構造、電気特性、熱電特性を評価した。

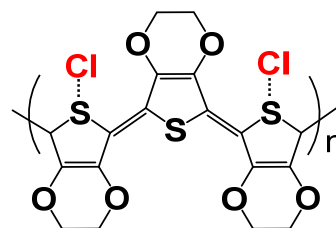
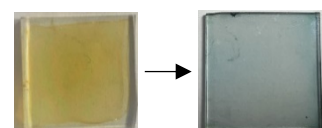


Fig. 1. Chemical structure of doped PEDOT

[実験方法]

開始剤として $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液を基板上にスピスコートし、3,4-エチレンジオキシチオフェン:EDOT 蒸気で満たした 60°C のチャンバー内で所定の時間加熱し、薄膜を作製した。薄膜の評価はラマン分光法、光電子分光法(XPS)、四端子測定、熱起電力測定により行った。



開始剤薄膜 PEDOT薄膜

Fig. 2. Images of the oxidant and PEDOT thin films

[結果と考察]

反応前後の薄膜を Fig. 2 に示す。EDOT 重合反応により黄色薄膜から青緑色薄膜に変化した。反応時間 60 分で作製した生成物のラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。 1423 cm^{-1} に $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta(-\text{O})$ 対称伸縮のピークが観測されたため PEDOT 生成を確認した。また、XPS 観測の結果、Fe のピークは無視できる程度であったのに対し、ドーパントである Cl 2p のピークが強く観測されたため、気相重合 PEDOT 薄膜は Cl ドープされた導電性 PEDOT であると考えられる。XPS スペクトルの S 2p と Cl 2p のピーク面積比(Cl / S) をドーピングレベル(チオフェン環に対する Cl の存在比)と定義し、各反応時間における PEDOT 薄膜のドーピングレベルと導電率測定を行ったところ、反応開始から 20 分間で大幅に上昇し、その後一定となった。PEDOT 薄膜のドーピングレベルと導電率が相伴って変化することから、導電率の制御の可能性が示唆された。

Fig. 4 には、反応時間とゼーベック係数の関係を示す。ゼーベック係数は反応時間 20 分で極大となり、その後減少することから、最適反応時間が存在すると考えられる。反応時間 20 分で作製された PEDOT 薄膜のパワーファクターは $0.196\text{ }\mu\text{W/mK}^2$ であった。

この研究の一部は JSPS 科研費の助成を受けたものである

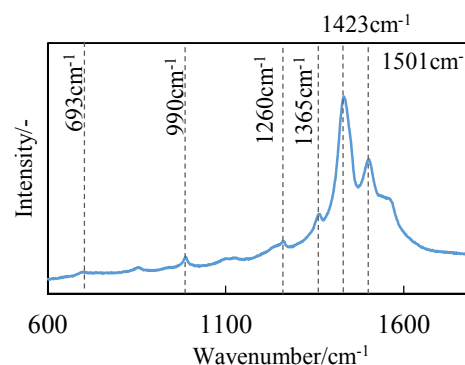


Fig. 3. Raman Spectrum of the VPP PEDOT thin film

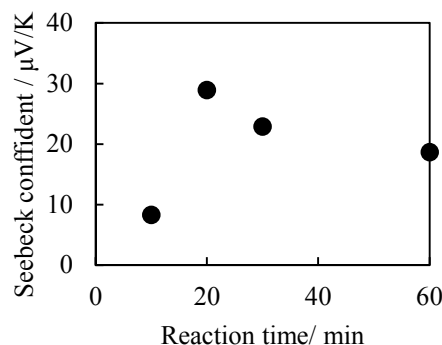


Fig. 4 Time dependence of Seebeck coefficient of VPP PEDOT thin films.