

酸化剤融液上で気液界面重合した PEDOT 膜の構造と電子物性評価

Structural and Electrical Properties of the PEDOT Films Polymerized at the Vapor-liquid Interface of the Oxidizer Melt

神戸大院工¹, 富山大院理工² °平井 愛¹, 小柴 康子¹, 堀家 匠平¹,

森本 勝大^{1,2}, 福島 達也¹, 石田 謙司¹

Kobe Univ.¹, Univ. of Toyama², °Mama Hirai¹, Yasuko Koshiba¹, Shohei Horike¹,

Masahiro Morimoto^{1,2}, Tatsuya Fukushima¹, Kenji Ishida¹

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

[研究背景]

酸化ドーピングにより導電性が発現するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):PEDOT は導電性高分子として様々な用途に用いられているが、近年有機熱電材料としても注目されている。前回我々は酸化剤スピンコート膜上での EDOT 気相重合により PEDOT 薄膜を作製し、反応時間によるドーピングレベル(酸化状態)の変化と熱電変換特性について報告した[1]。しかし重合時に存在する酸化剤の量が制限されているため、PEDOT のドーピングレベルは重合途中で最大値をとった。本研究では重合中に酸化剤を供給し続けられるように酸化剤融液上で EDOT の気相重合を試み、PEDOT 膜を作製した。得られた薄膜の反応時間による形態・物性変化を観察し、ドーピングレベルと物性の相関を考察した。

[実験方法]

重合開始剤である酸化剤 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加熱し、酸化剤融液(Fig.1(a))にした後、モノマー(EDOT)蒸気が充満したチャンバーに設置し、反応温度 60 度で気液界面で重合反応させた。融液上に生成した薄膜(Fig.1(b))はリンス後、走査型電子顕微鏡(SEM)、光電子分光法(XPS)、二端子測定、熱起電力測定により評価した。

[結果と考察]

各反応時間において生成した薄膜の表面(空気側)と裏面(酸化剤融液側)の SEM 像を Fig.2 に示す。表面において内部に網目構造を持つ 0.4-1 μm ほどの球状の形態が、連続的な膜状の層に成長している様子が観察された。裏面では、反応時間の経過と共に PEDOT 粒子の数が増え、凝集体のサイズが大きくなっている様子が確認された。表面・裏面で PEDOT 膜の成長に違いがあることが分かった。

XPS 測定より各反応時間における表面、裏面それぞれのドーピングレベルを算出した結果を Fig.3 に示す。反応初期は膜の両面でドーピングレベルに差は見られなかったが、反応時間 20 分以降では表面のドーピングレベルが 0.6 から 0.4 へと大幅に減少し、表面と裏面の差が大きくなった。いずれの PEDOT 膜のドーピングレベルも酸化剤スピンコート膜上で作製した PEDOT 薄膜の最大値 0.4 以上の値であり、重合中の酸化剤供給により、ドーピングレベルが変化すると確認できた。

酸化剤融液上において反応時間 30 分で作製した PEDOT 膜の電気特性評価より、導電率が 127.5 S/cm、ゼーベック係数が 16.6 $\mu\text{V}/\text{K}$ と算出された。酸化剤スピンコート膜上で作製した PEDOT 薄膜と比較すると導電率は約 60 倍向上、熱電特性は約半分に低下した。これはドーピングレベルが高くなり、キャリア濃度が大きくなったためであると考えられた。

以上より熱電特性の向上のためには酸化剤供給の最適化が必要であると考えられる。

[1] 平井ら 第 77 回応用物理学会手記学術講演会 16a-B5-4

[謝辞] この研究の一部は JSPS 科研費の助成を受けたものである

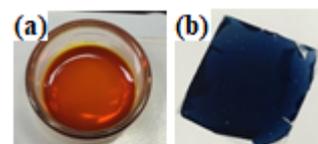


Fig. 1. Photo-images of (a) the melt of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and (b) the PEDOT films.

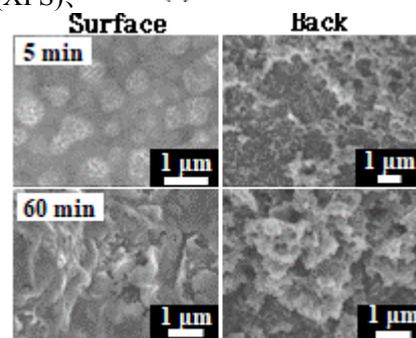


Fig. 2. SEM images of VPP PEDOT films synthesized with each reaction time.

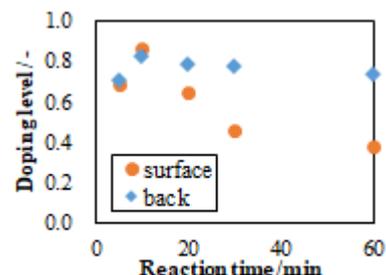


Fig. 3. Time dependence of doping level of VPP PEDOT films.