

溶媒・酸処理した導電性高分子 PEDOT:PSS の電気的特性

(早大院先進理工¹・ENEOS 株式会社²) ○下川 大地¹・古川 行夫¹・朝野 剛²

Electrical Properties of Solvent and Acid Treated Conducting Polymer PEDOT:PSS
(¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²ENEOS Corporation) ○Daichi Shimokawa,¹ Yukio Furukawa,¹ Tsuyoshi Asano²

A conducting polymer PEDOT:PSS shows a significant increase in electrical conductivity σ when treated with polar solvents or acids, but the origin of this increase has not been fully elucidated. In this study, we investigated the origin of the σ increase by measuring temperature dependences (20–300 K) of σ and Hall effect, UV–Vis–NIR absorption spectra, and XRD of samples prepared from a DMSO or ethylene glycol (EG) added PEDOT:PSS solution, samples treated with methanesulfonic acid $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) or conc. sulfuric acid (SA). The $\sigma(300\text{ K})$ values of DMSO-additive/SA-treated, EG-additive/SA-treated, SA-treated, MSA-treated, EG-additive, and DMSO-additive samples were 2622, 1446, 1278, 908, 596, and 355 S/cm, respectively. These values are much larger than 0.99 S/cm of pristine PEDOT:PSS. The $\sigma(20\text{ K})/\sigma(300\text{ K})$ values of DMSO-additive/SA-treated, EG-additive/SA-treated, SA-treated, MSA-treated, EG-additive, and DMSO-additive samples were 0.60, 0.55, 0.59, 0.45, 0.20, and 0.15, respectively. These values are larger than 0.03 of pristine PEDOT:PSS, indicating that the contribution of metallic conduction is large for treated samples. The observed σ values were divided into metallic band conduction σ_{band} and hopping conduction σ_{hopping} using the least-squares method. The DMSO- or EG-additive samples have small σ_{band} , whereas other samples have pretty large σ_{band} . The σ_{hopping} values of all treated samples are extremely larger than that of PEDOT:PSS. The σ increases upon treatment of polar solvents and acids originate from the formation of metallic conductivity regions and huge hopping conduction. We will present experimental data concerning anion exchange and Hall effect.

Keywords: PEDOT:PSS; Hall Effect; Electrical Conductivity; Solvent Additive; Acid Treatment

導電性高分子 PEDOT:PSS では、極性溶媒を添加して成膜したり成膜後に酸処理すると電気伝導率 σ が大幅に上昇するが、その原因は十分に解明されていない。本研究では、エチレングリコール (EG) や DMSO を添加して成膜した試料、メタンスルホン酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) 液体や濃硫酸 (SA) で処理した試料、EG や DMSO を添加して成膜後さらに SA 処理した試料に関して、 σ とホール効果の温度依存性 (20–300 K)、UV–Vis–NIR 吸収、XRD を測定し、 σ 上昇の原因を研究した。DMSO 添加/SA 処理、EG 添加/SA 処理、SA 処理、MSA 処理、EG 添加、DMSO 添加試料の $\sigma(300\text{ K})$ は、それぞれ 2622, 1446, 1278, 903, 596, 355 S/cm であり、処理前 PEDOT:PSS の 0.99 S/cm より大幅に増加した。すべての処理試料で温度の低下にともない σ は小さくなったが、 $\sigma(20\text{ K})/\sigma(300\text{ K})$ は、DMSO 添加/SA 処理、EG 添加/SA 処理、SA 処理、MSA 処理、EG 添加、DMSO 添加試料でそれぞれ 0.60, 0.55, 0.59, 0.45, 0.20, 0.15 となり、処理前 PEDOT:PSS の 0.03 よりもかなり大きく、処理により金属的伝導の寄与が増加したことを示している。金属的伝導の寄与を考察するために、処理試料の $\sigma(T)$ を最小 2 乗法を用いて金属的バンド伝導 σ_{band} とホッピング伝導 σ_{hopping} に分離した。DMSO や EG 添加試料では σ_{band} が小さく、その他の試料では σ_{band} がかなり大きかった。すべての処理試料で σ_{hopping} は、PEDOT:PSS と比較して大幅に大きくなった。溶媒添加・酸処理による σ 増大は、金属的伝導領域形成とホッピング伝導の増大に起因する。当日はアニオン交換とホール効果測定に関しても説明する。