

PEDOT-PSS の加熱操作による電子状態の変化とその原因

(千葉大学院融合科学研究科*) ○篠塚大生*, 解良聡*, 上野信雄*

Origin of differences in the electronic states of PEDOT-PSS by the annealing

(Chiba Univ. Graduate School of Advanced Integration Science*) ○H. Shinotsuka*, S.Kera*, N.Ueno

【序】

高分子混合材料の PEDOT-PSS [Fig.1]はその混合比によって電気伝導度や仕事関数を変える性質が知られており、その製膜の簡易さから ITO 透明電極上をはじめとした様々なデバイスにおいて利用されている。また PEDOT-PSS は加熱処理によって電子状態が変化し、仕事関数が顕著に変化することが知られているが、N. Koch らはその仕事関数変化が膜内部に閉じ込められて残留した水の影響であり、加熱操作で水を取り除かれたので仕事関数が大きくなったのではないかという報告を行っている。¹このように容易に仕事関数を調整できるため、デバイスにおける基板電極の有力候補として注目されているが、依然として加熱操作による電子状態変化の要因や混合比による伝導特性の違いの要因など不明な点が多い。本研究では ITO 基板上の PEDOT-PSS 薄膜の加熱操作による仕事関数変化の原因を確認するために、紫外光電子分光法 (UPS)、準安定励起原子電子分光法 (MAES)²を用いて、加熱操作と水蒸気曝露した試料の電子状態の観測を行った。

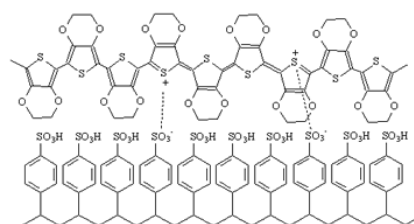


Fig.1 PEDOT-PSS の構造

【実験】

ITO 基板 (超純水、イソプロパノールで超音波洗浄し UV-O₃ 処理済) 上に PEDOT-PSS (CLEVIUS PAI4083, PEDOT : PSS = 1 : 8) をスピコート (3000rpm, 30sec, 大気中) し薄膜 (膜厚 110nm) を作製した。その試料を超高真空 (~1.0×10⁸ Pa) 内で加熱し、加熱前、220, 270, 290, 310, 350, 400°C 加熱後にそれぞれ室温に冷まして HeIα (21.218eV) 及び HeIIα (40.814eV) 光源にて UPS を測定し電子状態を比べた。膜厚は各プローブ光の平均自由行程 (2~3nm) より十分に厚く、下地基板の影響は少ないと考えられる。さらに同試料に対して、室温で MAES 測定した。その後、水による影響を調べるため、220°Cでの加熱操作後に 1.0×10² Pa の水蒸気に 2 時間曝露した試料ならびに水蒸気曝露後に再度 220°C加熱した試料についての電子状態変化を調べた。

【結果と考察】

PEDOT-PSS(1:8)の仕事関数は室温で 4.79 eV であるが、加熱操作により 5.03eV まで増加する (200°C) しかしその後の温度上昇で再び徐々に変化し、400°Cにて 4.72 eV を得た。また水蒸気曝露の効果はスペクトルには現れなかった。Fig.2 に UPS の結果を示す。3.5eV 付近のバンドは、表面に多く分布する PSS による電子状態 (π 電子) であり、加熱処理により強度が増大していることがわかる。³。一方、PSS のアルキル鎖由来の価電子バンドである 6~9 eV のバンド強度は加熱処理により減少した。また最表面の波動関数の広がり観測する MAES の結果でも、0~3.5 eV のバンドの増大、

6eV のバンドの減少がみられた。このことから膜表面において特に PSS の構造変化による電子状態変化が示唆される。つまり加熱処理により疎水性のアルキル鎖を膜内部に、 π 電子面を膜表面に配向変化することがわかる。この親水性官能基の表面露出の増減により、水の吸着率が影響を受け、仕事関数が顕著に変化を示したと考えられる。

また、バンドギャップ領域に相当する UPS の結果を Fig.2b に示す。フェルミ端直下まで状態密度が大きく存在していることがわかる。これらの状態密度は高分子膜のパッキング構造の乱れや欠陥に依存する準位が多く存在していることを表していると考えられ、PEDOT-PSS の高伝導性に大きく寄与するものである。さらに前述の通り、結合エネルギーが ~ 2 eV の領域において、加熱処理による電子状態密度が増大しており、新たにガウス型の分布として確認された。以上から PEDOT-PSS 膜を加熱することで表面の PSS が再配向し、膜表面に新たに伝導に寄与する準位が増えることで高ドープ状態が実現し高伝導度を示すと推測される。

本講演では水蒸気暴露の結果を含めた電子状態の変化ならびに仕事関数の増加の要因についてより詳細に議論していく。

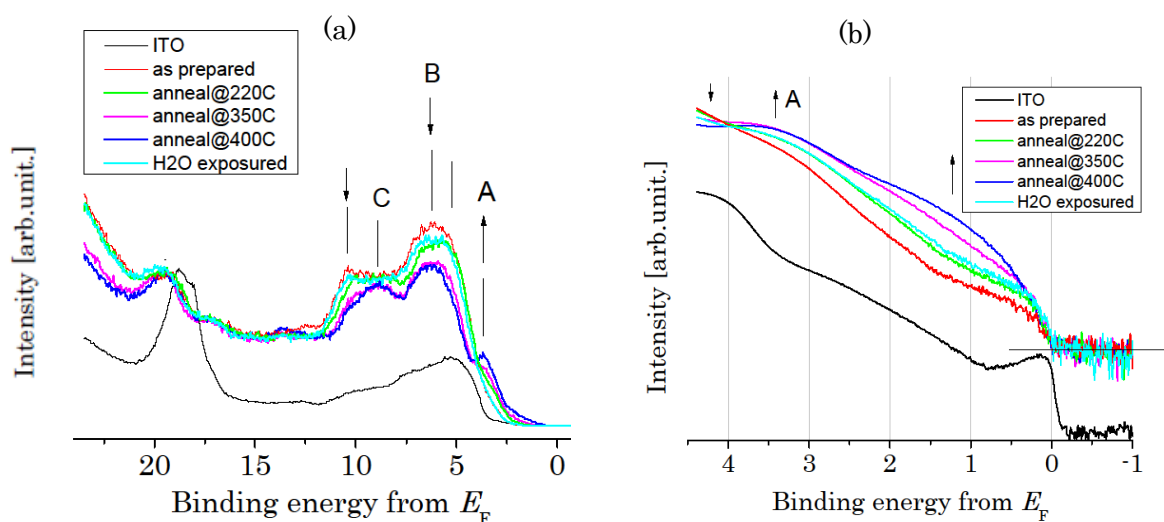


Fig.2 PEDOT-PSS/ITO 電子状態の加熱温度依存・水蒸気暴露によるスペクトル変化
220°C \sim 400°Cで各 10 時間以上加熱した際、および 220°C加熱後に 1.0×10^2 Pa の H₂O に 2 時間
曝露した際の PEDOT-PSS/ITO の UPS スペクトルの変化 (a)価電子帯 (Hella) (b)バンドギャ
ップ周辺拡大図(Hella、対数スケール)。測定温度は 20°C。as prepared は加熱操作前の試料のスペ
クトルを表す。

【参考文献】

- [1] N.Koch et.al. Applied Phys. Lett. 2007, **90**, 043512
- [2] Y.Harada et.al. Chem.Rev. 1997, **97**, 1897-1952
- [3] G.Greczynski, W.R.Salaneck et.al. Elsevier 1999, **354**, 1-2,129-135