

THz-UV広帯域分光解析を用いた導電性高分子PEDOT:PSSの

キャリア輸送特性評価

山下将嗣¹、島内宏和¹、高橋英樹¹、山田雄介^{1,2}、大谷知行^{1,2}

¹理研 テラヘルツイメージング研究チーム、²東北大学大学院 理学研究科

導電性高分子PEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrenesulfonate))は、高分子材料としては非常に高い導電率（～1000 S/cm）、耐熱性、耐光性、加工性を有していることから実用的な材料として、レアメタルを用いない透明電極材料や太陽電池等への応用が期待されている。一方、これらの応用の実現には、導電率をさらに1桁程度向上させる必要があり、導電率向上に向けた研究開発が活発に進められている。一方で、そのキャリア輸送特性はホール測定が困難なために、十分に理解されておらず、キャリア輸送特性評価技術の開発が望まれている。

PEDOT:PSS は、キャリアの輸送経路となるPEDOT 分子とアクセプターとして作用するPSS 分子によって構成される。PEDOT 分子が形成するキャリア輸送経路は、薄膜のキャリア移動度に大きく影響するため、膜構造はキャリア濃度とともに電気伝導度を向上させる上で重要なパラメータとなっている。従来、導電性高分子のキャリア輸送特性はホール測定によるキャリア密度の評価が困難なため、AFM観察やXPSなどの構造解析から、膜構造の変化を観察することにより、間接的に評価されてきた。一方、THz分光は半導体等のキャリア輸送特性評価に用いられ、結晶シリコンなどに適用し、その有用性が報告されている。しかしながら、導電性高分子のようにアモルファス構造が大部分を占める材料ではキャリア散乱時間が非常に短く、THz分光解析によりキャリア輸送特性の評価を行うことが困難であった。赤外—可視領域の反射分光では、フリーキャリアのプラズマ振動によるプラズマエッジが観測されており、キャリア濃度やキャリア散乱時間に関する知見が得られる。本研究では、導電性高分子のキャリア輸送特性評価法への応用を目指して、THz帯から紫外領域にいたる広帯域分光測定及び解析法の開発を行った。

THz時間領域分光法により得られたPEDOT:PSSのTHz帯光学伝導度スペクトルを図1に示す。光学伝導度は低周波数側で減少しており、ドルーデモデルで記述される光学伝導度とは全く異なる周波数特性を示しており、キャリアの局在化の影響が表れていると考えられる。2次ドーピング材としてエチレングリコールを添加することにより、PEDOT:PSSの導電率は3桁程度向上することが報告されている。図1の光学伝導度から、エチレングリコールを添加することによって、キャリアの弱局在化が緩和していることが示唆された。赤外—紫外領域の反射率スペクトル（図2）には、低周波側で80%以上の高反射率領域が、250 THz（8333 cm⁻¹）付近に反射率の極小値が存在し、明瞭なプラズマエッジが観測されている。このプラズマエッジの形状は、エチレングリコール添加の有無によってあまり変化がなく、キャリア濃度や散乱時間に大きな変化がないことが示唆された。このようにTHz帯では、キャリアの弱局在化、赤外ではキャリア濃度や散乱時間の影響が明瞭に現れることが分かった。これらの情報を相補的に活用するために、キャリア局在化を考慮したドルーデモデル(LD model)を用いて、両スペクトルの同時フィッティングを行い、キャリア輸送特性の評価を行った。LD modelでは、光学伝導度は式(1)で与えられる。

$$\sigma_{1LD}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \left[1 - \frac{C}{(k_F v_F)^2} \Gamma^2 + \frac{C}{(k_F v_F)^2} \Gamma^{1.5} (3\omega)^{0.5} \right] \quad (1)$$

図1及び図2に示したように、同時フィッティングによって得られた結果（赤線）は、実験データとよく一致している。フィッティングカーブを直流まで外掃することによって、得られた直流伝導度 $\sigma_{1LD}(0)$ は、エチレングリコールの有無でそれぞれ、27 S/cm（無）、480 S/cm（有）であった。4端子測定により得られた導電率 σ_{dc} はそれぞれ、7.6 S/cm（無）、463 S/cm（有）であり、高導電率薄膜によっては比較的良好な一致が得られており、本解析手法の有用性が確認された。一方で、低導電率膜についてはあまり一致していないが、この理由としては、0.2 THz以下の低周波領域の測定精度が低いことが考えられる。本研究によって得られPEDOT:PSSのパラメータ及び有効質量、キャリア濃度及び、移動度、導電率を表1にまとめる。高導電性PEDOT:PSSのキャリア濃度をPEDOTとPSSの比率、薄膜の重量密度等から推定した値 $5.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ と仮定することによって、得られた有効質量 $m^* = 0.57m_0$ (m_0 は自由電子の質量) を用いて移動度の算出を行った。

本研究では、THz～UV領域の広帯域分光スペクトルを解析することにより、導電性高分子のキャリア輸送特性を評価した。その結果、2次ドーパント剤であるエチレングリコール添加による導電率の増大は、主にキャリア移動度の向上に起因することが示唆された。AFM観察やXPSからは、エチレングリコール添加によって、高導電性PEDOT:PSS領域が3次元的なキャリア輸送経路を形成することが示唆されており、膜構造変化による移動度増大が本解析結果により定量的に裏付けられた。

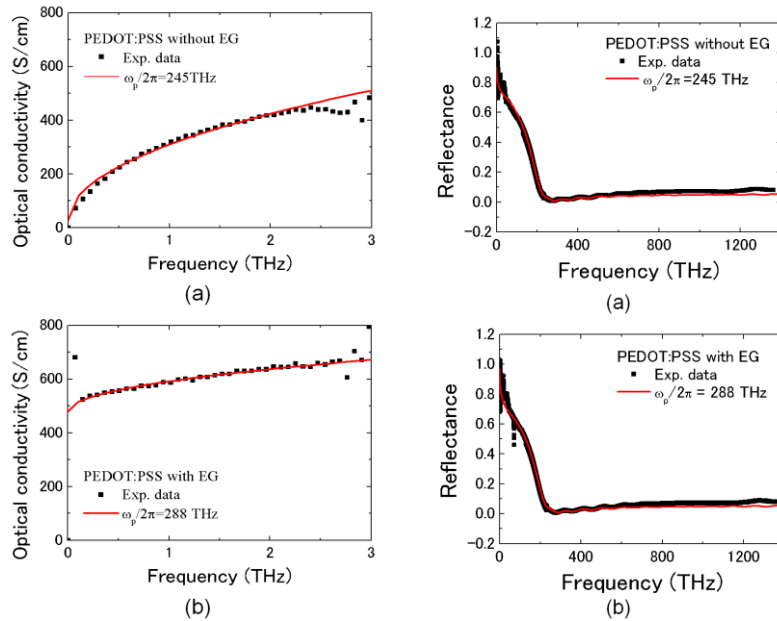


図1 THz帯光学伝導度

図2 広帯域反射分光スペクトル

表1 広帯域分光スペクトルのLD model解析によって得られたパラメータ

Sample	$\omega_p/2\pi$ (THz)	$\Gamma/2\pi$ (THz)	$C/(k_F v_F)^2$ (fs ²)	N_c (/cm ³)	μ^* (cm ² /Vs)	$\sigma_{1LD}(0)/\sigma_{dc}$ (S/cm)
PEDOT:PSS without EG	245	34.3	21	4.3×10^{20}	0.43	29/7.6
PEDOT:PSS with EG	288	49.4	5.1	5.9×10^{20}	5.0	480/463