

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400352

研究課題名(和文) 導電性高分子の電気伝導機構の解明：極低温電気抵抗とナノスケール電子状態の観測

研究課題名(英文) Understanding of electrical conduction mechanism in conductive polymer: Observation of low-temperature resistivity and nanoscale electronic state

研究代表者

西寄 照和 (NISHIZAKI, Terukazu)

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号：90261510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)の電気伝導機構を調べるために、エチレングリコールを添加した膜の極低温電気抵抗測定と走査トンネル顕微鏡(STM)測定を行った。その結果、エッジキャスト法で作製した膜では、電気抵抗率は $\sim 1 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 程度の小さな値を示し、異方性2.2程度の配向効果が得られた。STM測定の結果、膜は繊維状の微細構造(幅 $\sim 3 \text{ nm}$ )を示し、繊維の方向に電気伝導度が向上することが分かった。これに対し、ドロップキャスト膜やスピンコート膜ではランダムな粒状構造(20-40 nm)を示し配向は観測されなかった。

研究成果の概要(英文)：In order to study a mechanism of electrical conductivity in the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS), measurements of low-temperature electrical resistivity and scanning tunneling microscopy (STM) have been performed in ethylene glycol added PEDOT/PSS film. The edge-casting PEDOT/PSS film shows the low resistivity  $\sim 1 \text{ m}\Omega/\text{cm}$  and the orientation effect with the anisotropy  $\sim 2.2$ . STM results indicate that the film consists of fibril microstructures (width:  $\sim 3 \text{ nm}$ ) and the conductivity increases along the fibril. On the other hand, the drop-casting film and spin-coated film show randomly oriented grain structure (20-40 nm) without any orientation effect.

研究分野：低温電子物性

キーワード：導電性高分子 電気伝導 走査トンネル顕微鏡 ナノ構造 低温

### 1. 研究開始当初の背景

柔軟性に富んだ導電性高分子は軽量でフレキシブルなディスプレイや安価な電子素子の材料として期待されている。代表的な導電性高分子であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸) (通称, PEDOT/PSS)は高い導電性と透明性、優れた耐熱性と安定性を有することから、帯電防止剤や固体電解コンデンサー、有機 EL のホール注入層などに幅広く用いられている。

これまで、PEDOT/PSS に対して導電性の向上を目指した研究が行われ、PEDOT/PSS の水分散液に少量の溶媒を添加することで電気伝導度が数桁にわたり向上することが明らかにされている。現在では、更なる導電性の向上と電子デバイスの実現を目指した基礎、応用研究が活発に行われているが、その電気伝導機構は十分に理解されていない。PEDOT/PSS は複雑な階層構造をとることから、電気伝導の機構解明を行うためには、(1)階層性に由来する局所構造を制御して電気伝導特性との相関を明らかにすること、(2)分子レベル、階層構造のスケールで電子状態を明らかにすることが重要である。

電気伝導特性に関しては、これまで、電気抵抗の温度依存性などからキャリア輸送特性の議論がなされているが、局所構造との相関は明らかになっていない。また、測定範囲も液体窒素(または、液体ヘリウム)温度以上の高温領域のみであり、電気伝導機構を議論するには不十分であった。ナノプローブを用いた研究においても原子間力顕微鏡を用いて表面構造の解析は行われているが、走査トンネル顕微鏡(STM)による分子レベルでの電子状態の研究が行われた例は無い。

### 2. 研究の目的

本研究では導電性高分子である PEDOT/PSS の電気伝導機構を解明することを目的とし、極低温電気抵抗測定と走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)を行う。特に、溶媒添加による PEDOT の結晶性の制御とエッジキャスト法による PEDOT コア/PSS シェル構造の配向性の制御を行い、PEDOT/PSS の局所構造と電気伝導特性の相関を明らかにする。また、分子分解能を持った STM/STS 測定を行い、複雑な階層構造を持った PEDOT/PSS の電子状態についてナノスケール実空間測定を行う。

これらの結果から、PEDOT/PSS 各階層ごとの局所的な電子状態が巨視的な電気伝導特性に与える効果を議論し、電気伝導機構を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 薄膜作製方法

本研究では、Heraeus 社製の PEDOT/PSS 水分散液 Clevios (PH1000 グレード) を使用して、ドロップキャスト法、エッジキャスト

法、スピンコート法の3種類の方法で膜試料を作製した。本研究では、エチレングリコールを質量比で3%添加した PEDOT/PSS 水溶液を膜作成の原料として用いた。

ドロップキャスト法では、基板に水溶液を滴下し、溶媒を加熱蒸発させることで固化析出させる方法である。原料を攪拌、真空脱気、加熱乾燥させ、数 10  $\mu\text{m}$  程度の厚膜を準備した。

エッジキャスト法は、側面に溶液保持機構を持つ基板を作製し、溶液を一方方向に乾燥させることで配向制御を行う手法である。膜の固化・乾燥にはホットプレートを用い、100 で 10 分間、160 で 10 分間の条件で一方方向に膜を析出させた。析出の始点、終点部では膜が均質ではないため、実験には基板中心部の膜を用いた。

スピンコート法では、透明電極膜として使用できる厚さ数 10nm の PEDOT/PSS 薄膜を作製することができる。この方法では、基板上に溶液を滴下し、スピンコーターで基板を高速回転(条件: 1000 rpm で 10 秒の後、3000 rpm で 30 秒)させることにより、遠心力で膜を均一に伸ばした後、120 で 5 分間加熱乾燥させた。

#### (2) 電気抵抗測定

電気抵抗測定には直流 4 端子法を用い、試料を GM 冷凍機で冷却することで電気抵抗率の温度依存性を最低温度 1.4 K 付近まで測定した。

#### (3) 走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)測定

図 1 に実験に使用した STM システムの外観を示す。STM 探針と試料の間にバイアス電圧をかけて、探針 - 試料表面間距離を 1 nm 程度まで近づけるとトンネル電流が流れる。このトンネル電流や探針 - 試料表面間距離などを 2 次元的にマッピングすることで STM 像を得ることができる。STM では原子レベルで試料表面を観測することができるという特徴を持つ。更に、トンネル電流のバイアス電圧依存性という分光実験を行うことで試料表面の局所的な電子の状態密度が分かり、これによって分子の電気的特性を観測することができる。

図 2 に STM 測定用試料ホルダに固定した PEDOT/PSS 薄膜を示す。測定には自作の STM ヘッドを用い、試料の固定はスライド

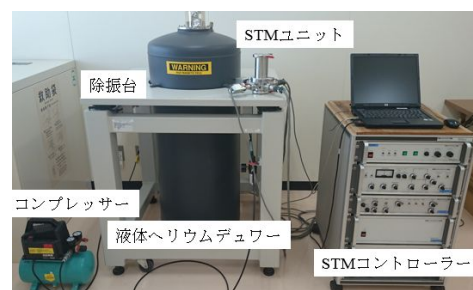


図 1: STM 測定システム。

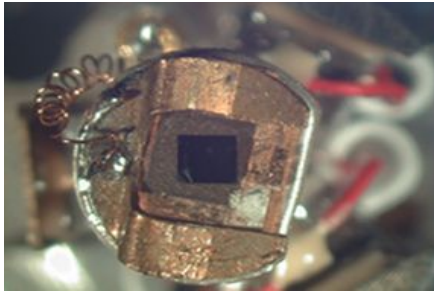


図 2： STM 用試料ホルダに固定した PEDOT/PSS 薄膜。

式の試料ホルダを BeCu 製の板バネで固定することで試料交換を容易に行えるようにした。図 2 左端のコイル状のワイヤーは直径 0.08 mm のフォルマル被覆線であり、試料に印加するバイアス線として用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電気伝導特性

電気伝導特性におけるエチレングリコール(EG)の添加効果を調べたところ、EG を添加していない PEDOT/PSS 薄膜では室温において 75 mΩcm の抵抗率を示したのに対し、EG を 3% 添加した薄膜では 2 mΩcm まで電気抵抗率が低下した。この結果は、PEDOT 結晶の再配列による結晶性の向上(Takano et al. *Macromolecules* 45 (2012) 3859.) が反映された結果と考えることができる。

図 3 に、EG を添加した PEDOT/PSS エッジキャスト膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。y 方向が薄膜の成長方向に対応し、x 方向に PEDOT 鎖が配向していることが Spring-8 を利用した X 線構造解析から確認されている。

図 3 から分かるように、室温の電気抵抗率

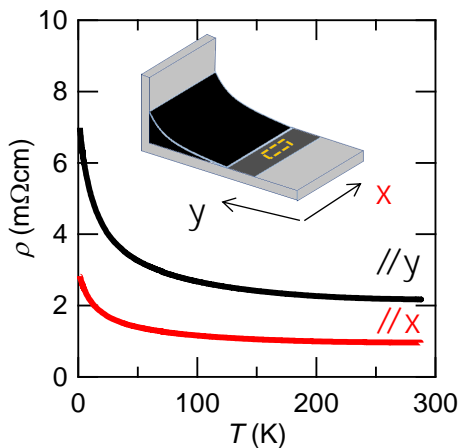


図 3： エッジキャスト法で作製した PEDOT/PSS 薄膜の電気抵抗率の温度依存性。挿入図はエッジキャスト法概念図。

は、y 方向で 2.2 mΩcm、x 方向で 1 mΩcm 程度であった。エッジキャスト膜では x 方向の電気抵抗率がドロップキャスト膜よりも低くなっており膜の析出方向と垂直方向に電気伝導性が向上していることを示している。構造解析の結果、x 方向は PEDOT 鎖が揃う方向に対応しているため、PEDOT 鎖の配向効果によって電気伝導度が向上していると解釈できる。電気抵抗率の値を比較すると、配向による異方性は 2.2 程度と見積もることができる。

電気抵抗率が大きい EG 未添加の PEDOT/PSS 膜では、電気抵抗率の温度依存性が可変領域ホッピング伝導に従うことがこれまでの研究で分かっている。これに対し、本研究で用いた EG を添加した PEDOT/PSS 膜では、低温での電気抵抗率の増加が緩やかで、可変領域ホッピング伝導には従わないことが分かった。電気伝導率  $\sigma$  の温度依存性を 3 次元弱局在モデル ( $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ ) と比較を行ったところ、低温側の温度依存性がこの式で良く記述できることが分かった。

これらの結果は、EG の添加などで PEDOT/PSS 膜の電気伝導率が大きく減少する場合、電気伝導機構が局在絶縁体から 3 次元の乱れた金属へ変化していることを示している。

##### (2) 表面微細構造

###### ドロップキャスト膜

図 4 にドロップキャスト法で作製した PEDOT/PSS 薄膜における膜中央部の STM 像を示す。表面は 20 - 40 nm 程度の粒状構造を示し、その粒の内部には数 nm 程度の微細構造が確認できた。粒状構造はほぼ等方的に分布し、配向効果は見られなかった。

一方、PEDOT/PSS のドロップキャスト膜の端部では、図 5 に示すように、一方向に伸びた粒状構造が観測された(図 5 左部)。これらの効果は、ドロップキャスト膜の析出時に、中央部では配向の効果が弱いものの、キャスト端では配向構造を持った膜形成が行われることを示している。

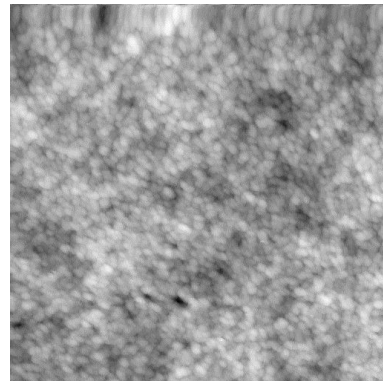


図 4： PEDOT/PSS ドロップキャスト膜(中央部)の STM 像。1230 nm × 1230 nm。V = 1.0V, I = 0.07 nA。

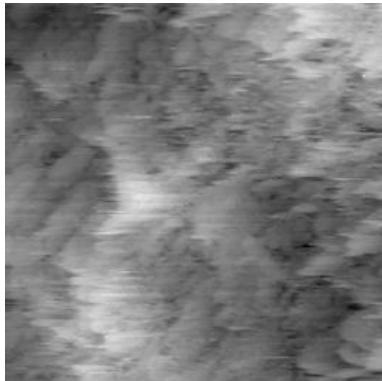


図 5: PEDOT/PSS ドロップキャスト膜 (端部) の STM 像 . 185 nm × 185 nm .  $V = 1.0V, I = 0.07 \text{ nA}$  .

以上の結果は、通常では配向が期待できないドロップキャスト膜においても、膜の形成が始まるキャスト端と膜形成が終わる中心部で異なる粒状構造を持つ空間分布が存在することを示しており、その効果はナノスケールの実空間測定によって初めて確認することができた。

#### エッジキャスト膜

図 6 にエッジキャスト膜の STM 像を示す。エッジキャスト膜では、ドロップキャスト膜の場合の粒状構造 (20-40 nm) とは異なる微細構造が観測された。図 6 に示すように、特徴的な構造は長さ方向に 20 nm 程度、幅方向に 3 nm 程度の繊維状の構造を示している。この繊維状の筋は長距離にわたって繋がる傾向が見られる。また、広範囲では繊維状の構造が 30-40 nm 程度のドメインを形成していることが分かった。

繊維状の微細構造とエッジキャスト膜の配向効果を議論するために、図 6 中に膜の成長方向 (y) と PEDOT 鎖の方向 (x) を示す。その結果、繊維状の微細構造は膜の析出方向と垂直であり、PEDOT 鎖の方向とよく一致している。図 3 に示した電気抵抗率の結果と比較すると、繊維状の微細構造が伸びる方向の

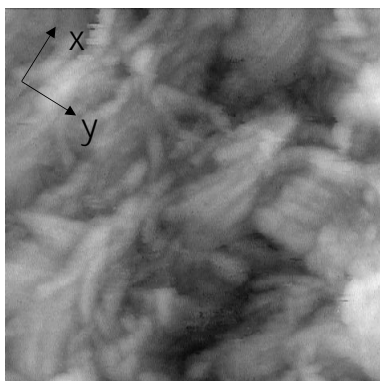


図 6: エッジキャスト膜の STM 像 . 123 nm × 123 nm .  $V = 1.0V, I = 0.07 \text{ nA}$  .

電気抵抗率が小さいため、繊維が伸びる方向の電気伝導性が高く、垂直方向には電気伝導性が低いという明瞭な相関がみられた。これらの結果から、エッジキャスト膜では繊維状の微細構造が電気抵抗の異方性の起源になっていることが分かった。

#### スピコート膜

図 7 にスピコート膜の STM 像を示す。スピコート膜では、ドロップキャスト膜やエッジキャスト膜と成膜過程が大きく異なるため、薄膜の微細構造も異なることが期待される。しかし、図 7 に示す表面構造の特徴はドロップキャスト膜の中心部の微細構造と類似しており、20 - 40 nm 程度の粒状構造が観測された。このことは、スピコート膜では PEDOT/PSS が固化する時間スケールが非常に短いため、結晶化や配向化が促進されず、ランダムな粒状構造を示すと考えられる。

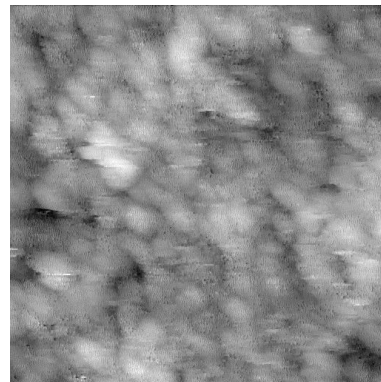


図 7: スピコート膜の STM 像 . 307 nm × 307 nm .  $V = 1.0V, I = 0.07 \text{ nA}$  .

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

本間優太, 佐々木孝彦, 増永啓康, 藤原明比古, 導電性高分子 PEDOT/PSS の電気伝導性向上を目指した階層構造制御, 工業材料, 査読有, Vol. 63, No.4 (2015) 23-28 .

M.A. Guziak, Y. Honma, K. Hashimoto, T. Nishizaki, K. Watanabe, T. Sasaki, Orientation of Conductive Polymer PEDOT:PSS Films Prepared Under Magnetic Field, JPS Conf. Proc., 査読有, Vol. 1 (2014) 012051-1 - 012051-4. DOI: 10.7566/JPSCP.1.012051

M.A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Watanabe, and T. Sasaki, Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Film



Prepared through Organic Compound Addition, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, Vol. 38 (2013) 363 - 367.  
DOI: 10.14723/tmrsj.38.363

〔学会発表〕(計 20 件)

内田翔悟, 西寄照和, 阿久根忠博, 本間優太, 佐々木孝彦, (内田翔悟), 導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の走査トンネル顕微鏡観測 (19pPSA-50), 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (仙台市), 2016 年 3 月 19 日-22 日.

本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, 内田翔悟, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (内田翔悟), 導電性高分子 PEDOT/PSS 配向膜の低温電子輸送特性 (21aBB-2), 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (仙台市), 2016 年 3 月 19 日-22 日.

Y. Honma, N. Asano, Y. Kato, K. Itoh, M. Guziak, T. Nishizaki, H. Masunaga, A. Fujiwara, and T. Sasaki, (Y. Honma), Electrical Conduction Properties in Oriented Films of Conductive Polymer PEDOT/PSS, The International Chemical Congress of Pasific Basin Societies 2015 (Pasifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.

本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS 配向膜の構造・電気伝導特性, 第 25 回日本 MRS 年次大会 - 技術革新を先導する先進材料研究 -, 横浜市開港記念会館 (横浜市), 2015 年 12 月 8 日-10 日.

内田翔悟, 西寄照和, 阿久根忠博, 本間優太, 佐々木孝彦, (内田翔悟), 導電性高分子 PEDOT/PSS の STM 観測, 九州産業大学総合機器センター第 6 回研究発表会, 九州産業大学工学部 7 号館 (福岡市), 2015 年 11 月 2 日.

M.A. Guziak, K. Hashimoto, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Watanabe, and T. Sasaki, (M.A. Guziak), Control of PEDOT Orientation in Conductive Polymer PEDOT:PSS Film through the Magnetic Effects on Oxygen and Nitrogen Gas, The 20th International Conference on Magnetism (ICM2015), Barcelona, Spain, July 5 -10, 2015.

本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS

厚膜の成膜条件と配向特性の相関, 第 129 回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所 (仙台市), 2015 年 5 月 29 日.

本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, Milena A. Guziak, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS の成膜条件と配向特性の相関 (21pAC-14), 日本物理学会 第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京), 2015 年 3 月 21 日-24 日.

本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS 配向膜の構造解析, 第 128 回東北大学金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所, 仙台市, 2014 年 11 月 27 日-28 日.

本間優太, Milena A. Guziak, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 配向制御を行った導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の構造解析 (8aAL-7), 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学春日井キャンパス (春日井市), 2014 年 9 月 7 日-10 日.

Y. Honma, M.A. Guziak, H. Masunaga, A. Fujiwara, T. Nishizaki, K. Watanabe, T. Sasaki, (Y. Honma), Oriented Film Preparation of Highly Conductive Polymer PEDOT/PSS, 22nd International Conference for Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2014), Turku, Finland, June 30 -July 5, 2014.

本間優太, Milena A. Guziak, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 配向制御による導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の高電気伝導化, 第 127 回東北大学金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所, 仙台市, 2014 年 5 月 27 日-28 日.

本間優太, Milena A. Guziak, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, (本間優太), 配向制御を行った導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の電気伝導特性 (28aAN-1), 日本物理学会 第 69 回年次大会, 東海大学湘南キャンパス, 平塚市, 2014 年 3 月 27 日-30 日.

M. A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Hashimoto, K. Watanabe and T. Sasaki, (M. A. Guziak), Improvement of the Electrical Conductivity of Organic Polymer PEDOT:PSS Film through Higher-Order Hierarchical Structure Control, 2013 Annual Meeting and International Workshop on Advanced Materials

Synthesis Process and Nanostructure, Hotel Hananoyu, Akiu, Sendai, Japan, March 10-11, 2014.

本間優太, 西寄照和, M. A. Guziak, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の強磁場下電気伝導特性, 第 126 回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所 2号館 1階会議室 (仙台市) 2013 年 11 月 28 日, 29 日.

M. A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Hashimoto, K. Watanabe and T. Sasaki, (M. A. Guziak), Orientation of Conductive Polymer PEDOT:PSS Film Prepared Under Magnetic Field, KINKEN WAKATE 2013, 10th Materials Science School for Young Scientists, TRUST CITY CONFERENCE SENDAI, Sendai, Japan, November 21-22 2013.

本間優太, 西寄照和, M.A. Guziak, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の低温磁場中電気伝導特性 (26aDF-1), 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島市), 2013 年 9 月 25 日-28 日.

M. A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Hashimoto, H. Masunaga, A. Fujiwara, K. Watanabe, and T. Sasaki, (M. A. Guziak), Preparation of Highly Conductive PEDOT:PSS Film under Magnetic Field, The 12th Asia Pasific Physics Conference of AAPPS (APPC12) and The third Asia-Europe Physics Summit (ASEPS3), Makuhari Messe, Chiba, Japan, July 14-19, 2013.

佐々木孝彦, 本間優太, M.A. Guziak, 西寄照和, 高野琢, 増永啓康, 藤原明比古, 奥崎秀典, (佐々木孝彦), 導電性高分子 PEDOT/PSS の高電気伝導化を目指した放射光エックス線利用による階層構造評価, 有機 EL 討論会第 16 回例会, 日本科学未来館 (東京), 2013 年 6 月 27 日-28 日.

本間優太, 西寄照和, M. A. Guziak, 佐々木孝彦, (本間優太), 導電性高分子 PEDOT/PSS 厚膜の低温電気伝導特性, 第 125 回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所 2号館 1階会議室 (仙台市) 2013 年 5 月 22 日, 23 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ras.kyusan-u.ac.jp/professor/0000749/profile.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西寄照和 (NISHIZAKI Terukazu)

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号: 90261510

### (2) 研究分担者

佐々木孝彦 (SASAKI Takahiko)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 20241565