

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630140

研究課題名(和文) THz分光エリブソメトリによる導電性高分子PEDOT:PSS膜のキャリア伝導解析

研究課題名(英文) Carrier transfer in conducting polymer PEDOT:PSS films investigated by terahertz time domain spectroscopic ellipsometry

研究代表者

山下 将嗣 (Yamashita, Masatsugu)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・上級研究員

研究者番号：10360661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：入射角可変テラヘルツ時間領域分光エリブソメトリの開発を行い、導電性高分子PEDOT:PSS薄膜の異方的キャリア伝導の解析を行った。入射角度は30～75度の範囲で可変であり、複数の入射角度でエリブソメトリックパラメータを測定を行い、異方的キャリア伝導を仮定した光学モデルを構築することにより、導電性高分子薄膜の面内及び垂直方向の光学伝導度を数値解析により求めた。得られた光学伝導度の周波数依存から、面内方向は、乱れた金属状態の伝導ネットワーク形成が示唆され、垂直方向は局在準位間のホッピング伝導的な振る舞いを示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have developed multi-angle of incidence terahertz time domain spectroscopic ellipsometry and applied it to study the anisotropic carrier transfer in conducting polymer PEDOT:PSS (poly(3,4 ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) films. By using the optical model describing the relation between the ellipsometric parameter and optical conductivity, we succeeded to numerically obtain the in-plane and out-of-plane optical conductivity of PEDOT:PSS films from the ellipsometric parameters measured at three different incident angle of terahertz waves. While the obtained frequency dependence of in-plane optical conductivity shows the presence of the conducting network with the weakly localized metallic state, that of out-of plane one indicates the variable hopping of carrier transfer between localized states.

研究分野：光物性

キーワード：テラヘルツ分光 エリブソメトリ 導電性高分子 キャリア伝導

### 1. 研究開始当初の背景

導電性高分子膜は、フレキシブルや印刷技術を用いた作製が可能などの特徴から次世代エレクトロニクスを支える基盤材料として開発が進められている。特に、導電性高分子 poly(3,4 ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) は安定した高導電性と透明性、塗布法により簡便な薄膜作製など優れた特徴を有しており、フレキシブルディスプレイや太陽電池等への応用が進められている。

申請者は、高導電性薄膜等の不透明試料の複素光学定数を高精度に測定することを目的として、超広帯域 THz 時間領域分光エリプソメトリの開発を進めており、超短パルスレーザーと非線形波長変換技術を用いて、0.5 ~ 30THz をカバーする超広帯域 THz 波パルス発生を実現している。また、従来の光伝導素子型 THz 波検出器において問題であったフォノン吸収領域の検出感度の低下を高抵抗 Si 基板へ LT-GaAs 薄膜を転写することによって大幅に低減した LT-GaAs 薄膜転写型光伝導素子 THz 検出器を組み合わせることにより上記の周波数帯で THz 発生・検出測定を可能にした。さらに、高性能な偏光子をコンピュータ制御し、自動で THz 波の偏光解析を行える超広帯域 THz 時間領域分光エリプソメトリの開発に成功している。

### 2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツ時間領域分光エリプソメトリ (THz-TDSE) を多入射角度で偏光分光測定できるように改良し、導電性高分子 (PEDOT:PSS) 薄膜の異方的キャリア伝導解析を行う。PEDOT:PSS は透明電極や熱電素子、有機 EL や有機太陽電池などのさまざまな応用が期待されているが、そのキャリア輸送特性には強い異方性が報告されており、そのメカニズムは十分に解明されていない。本研究によって、キャリア輸送機構を解明しその輸送特性を非破壊で評価することは、これらのデバイスの性能向上・長寿命化を図る上でも重要である。具体的な研究項目は、a) 入射角度可変 THz-TDSE の開発、b) THz-TDSE を用いた PEDOT:PSS 薄膜の THz 光学伝導度の評価とキャリア輸送機構の解明である。

### 3. 研究の方法

試料はスピンコーティング法による水晶基板上に PEDOT:PSS 薄膜を用いる。複数の入射角度で THz-TDSE による偏光分光測定を行い、エリプソメトリックパラメータ  $\rho_{ij}$  を求める。数値解析により面内と膜厚方向 (多層) の異方的 THz 帯光学伝導度スペクトルを決定し、キャリア輸送モデルで解析することにより、面内・層間のキャリア輸送機構を明らかにする。そのために、a) 入射角度可変 THz-TDSE を開発し、b) THz-TDSE を用いた PEDOT:PSS 薄膜の異方的 THz 帯光学伝

導度の評価を行う。

#### a) 入射角度可変 THz-TDSE の開発

現有の THz-TDSE を改良し、0.3 ~ 30 THz の測定帯域で入射角度 (30 ~ 90 度 : 90 度は透過測定用) 可変なシステムを構築する。また、測定したエリプソパラメータから異方性試料、多層構造試料の複素光学伝導度を求める解析法を確立する。

#### b) PEDOT:PSS 薄膜の異方的 THz 光学伝導度の評価

PEDOT:PSS 薄膜の結晶性を制御してキャリア輸送特性の異なる試料を作製する。THz-TDSE による多入射かつ偏光分光測定結果を異方性や多層構造を考慮して解析する。面内及び膜厚方向あるいは、キャリア輸送層・絶縁層の多層構造についてそれぞれ THz 帯光学伝導度を決定し、光学伝導度モデルで解析することにより、キャリア伝導機構を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) 入射角度可変なテラヘルツ時間領域分光エリプソメトリ (THz-TDSE) 装置を開発した。超短パルスフェムト秒レーザーパルスと非線形光学結晶を用いた波長変換技術により THz 波パルスに変換する。非線形光学結晶には GaP 及び GaSe 結晶を用い、それぞれ 0.5 ~ 8THz, 6THz ~ 30THz 帯の THz 波パルスを発生させる。非線形光学結晶から放射された THz 光は軸外し放物面鏡対によって平行光にした後集光して試料に角度で照射され、反射した THz 光を再度軸外し放物面鏡対によって平行光にした後、検出器に集光する。検出器には低温成長 GaAs 膜厚を転写型光伝導素子の膜厚を最適化したを用い 7.5THz 帯の GaAs 光学フォノン吸収による検出感度の低下を改善している。試料照射用放物面鏡の角度及び試料の位置、さらに反射 THz 光を導く光学系と光伝導検出素子をコンピュータ制御することにより、入射角度を 30 度から 75 度の間で変えて、測定することができる。

(2) 開発した THz-TDSE を用いて導電性高分子 PEDOT:PSS の異方的キャリア伝導解析を行った。測定試料は PEDOT:PSS 水溶液をスピンコーティング法によって水晶基板上に成膜した。水溶液に添加するエチレングリコール濃度を変えることによって、PEDOT ナノ結晶性を制御して導電率の制御を行った。複数の入射角 45, 60, 75 度において、高抵抗水晶基板上の PEDOT:PSS 薄膜の s 偏光及び p 偏光反射を測定し、その比から複素反射率比 ( $\rho = r_p(\omega)/r_s(\omega)$ ) を計算してエリプソメトリックパラメータ  $\rho$  を求め、振幅と位相情報取得する。面内光学伝導度  $\sigma_{//}(\omega)$  と垂直光学伝導度  $\sigma_{\perp}(\omega)$  の異方性を考慮した光学モデルにより、 $r_p(\omega)/r_s(\omega)$  を  $\sigma_{//}(\omega)$  及び  $\sigma_{\perp}(\omega)$ 、入射角度の関数として表せる。このとき未知パ

ラメータは、角周波数 当たり 4 個であり、原理的には 2 種類の入射角度で  $r_p(\omega)/r_s(\omega)$  の振幅位相情報を取得することにより、未知パラメータを一意的に決定できる。本研究では、3 種類の入射角度での測定結果を用いて  $\sigma_{//}(\omega)$  及び  $\sigma_{\perp}(\omega)$  を決定することにより、入射角度の誤差も含めて解析し精度を向上させた。

面内光学伝導度  $\sigma_{//}(\omega)$  は、低周波数側で減少するが、その周波数依存性及び温度依存性はキャリアの弱局在効果で説明できる乱れた金属的振る舞いを示した。一方で、垂直光学伝導度  $\sigma_{\perp}(\omega)$  は、より急激に低周波側で減少する、 $\omega^{-2}$  (s=2) に比例する周波数依存性を示し、ホッピング伝導の振る舞いを示した。EG 濃度を増やすと、 $\sigma_{//}(\omega)$  はより金属的なドルーデ応答に近づくのに対して、 $\sigma_{\perp}(\omega)$  に大きな変化は見られなかった。この結果から、面内方向については EG 添加によって PEDOT 結晶の凝集による伝導ネットワークが形成されるのに対して、垂直方向については、伝導ネットワークが形成されていないことが示唆された。今度の課題としては、垂直方向の伝導ネットワーク形成するための薄膜作製法の開発が期待される。

#### 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 4 件)

1. H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, and E. Kwon, "Rotational dynamics of Li<sup>+</sup> ions encapsulated in C60 cages at low temperatures," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 31384-31387 (2016). 査読有
2. P. Tapsanit, M. Yamashita, T. Ishihara, and C. Otani, "Quasi-analytical solutions of hybrid platform and the optimization of highly sensitive thin-film sensors for terahertz radiation," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 33, issue 12, 2535-2544 (2016). 査読有
3. M. Yamashita, H. Takahashi, T. Ouchi, C. Otani, "Ultra-broadband terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.* vol. 104, issue 5, 051103 (2014). 査読有
4. P. Tapsanit, M. Yamashita, C. Otani, "Analytical solutions of electromagnetic waves in focusing and magnifying cylindrical hyperlenses: Green's function approach," *Opt. Express*, 22, pp. 229-238 (2014). 査読有

[学会発表](計 12 件)

1. M. Yamashita, S. Ikeda, and C. Otani, "Ultra-broadband THz time domain

spectroscopy of photo-excited graphene," EMN Meeting on Terahertz 2016, San Sebastian, Spain, 16, May 2016.

2. M. Yamashita, Y. Yamada, C. Otani, "High conductivity mechanism of conducting polymer PEDOT:PSS investigated by terahertz and infrared spectroscopy," 5th EOS Topical meeting on Terahertz Science and Technology, Pecs, Hungary, 11, May 2016.
3. M. Yamashita and Y. Yamada, Y. Mochizuki, H. Okuzaki, C. Otani, "pH effect on carrier transport in conducting polymer PEDOT:PSS investigated by terahertz and infrared-visible spectroscopy," IRMMW-THz 2015, Hongkong, 25, August, 2015.
4. M. Yamashita and C. Otani, "Development of ultra-broadband terahertz time domain ellipsometry," Proc. of SPIE, Terahertz Emitters Receivers, and Applications VI, San Diego, USA, 10, August, 2015.
5. M. Yamashita, Y. Yamada, C. Otani, "THz-IR-vis spectroscopy of organic conducting polymer PEDOT:PSS," 5th International Symposium on Terahertz Nanoscience (Teranano V), Martinique, France, 2, December, 2014.
6. Y. Yamada, M. Yamashita, C. Otani, "Carrier Transport of Conducting Polymer PEDOT:PSS Investigated By Temperature Dependence of THz And IR Spectra," IRMMW 2014, 15, September, 2014.
7. S. Ikeda, M. Yamashita, C. Otani, "Complex Optical Conductivity of Graphene Measured By Ultra-broadband THz Time-domain Spectroscopic Ellipsometry," IRMMW 2014, 17, September, 2014.
8. M. Yamashita, S. Ikeda, C. Otani, "Carrier dynamics in graphene investigated by ultra-broadband optical pump THz probe spectroscopy," ICSM 2014, 2 July, 2014.
9. M. Yamashita, Y. Yamada, K. Hashimoto, T. Sasaki, H. Okuzaki, C. Otani, "Carrier delocalization in conducting polymer PEDOT:PSS investigated by temperature dependence of THz conductivity and infrared reflectance spectra," ICSM 2014, 4 July, 2014.
10. M. Yamashita, H. Takahashi, C. Otani, "Ultrabroadband terahertz time domain spectroscopic ellipsometry," Optics and Photonics International Congress 2014, ALPS, 23 April, 2014.
11. 山田雄介、山下将嗣、橋本顕一郎、佐々木孝彦、奥崎秀典、大谷知行、「有機導電性高分子 PEDOT:PSS 薄膜の高

導電性発現機構解明へ向けて」、テラヘルツ秋の学校、宮城蔵王ペンションレインボウヒルズ、21, November, 2014..

12. 池田翔、山下将嗣、大谷知行、「光励起グラフェンの超広帯域テラヘルツ分光」、テラヘルツ秋の学校、宮城蔵王ペンションレインボウヒルズ、21 November, 2014.

〔図書〕(計1件)

1. 山下将嗣，“テラヘルツ及び赤外-紫外分光法を用いたPEDOT:PSSキャリア輸送特性の非破壊評価”、「導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線」、NTS Inc. 東京, 265ページ(71-79ページ)(2014). 分担執筆

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山下 将嗣 (Masatsugu Yamashita)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・上級研究員

研究者番号：10360661