PEDOT/PSS の高導電化と電子デバイスへの応用

奥 崎 秀 典

山梨大学大学院医学工学総合研究部有機ロボティクス講座 ☎ 400-8511 山梨県甲府市武田 4-4-37

(2011 年 6 月 11 日受付；2011 年 8 月 2 日掲載決定)

Conductivity Improvement of PEDOT/PSS and Its Application to Electric Devices

Hidenori OKUZAKI

Laboratory of Organic Robotics, Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering,
University of Yamanashi
4-4-37 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8511

(Received June 11, 2011 ; Accepted August 2, 2011)

The electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) was significantly improved by two orders of magnitude upon addition of ethylene glycol (EG). It was found that the EG was crucially important for (i) crystallization of PEDOT molecules, (ii) removal of the insulating PSS from the surface of the PEDOT/PSS particles, which improved both intra- and inter-particle transfer of charge carriers. Furthermore, Schottky diode, field-effect transistor, microfiber, and soft actuator were fabricated utilizing the highly conductive PEDOT/PSS by means of line patterning, wet-spinning, and cast techniques, respectively.

KEYWORDS : PEDOT/PSS, conductive polymer, line patterning, microfiber, soft actuator

1. は じ め に

導電性高分子や有機半導体を用いた電子素子の研究開発は、軽量でフレキシブル、安価なプラスチック・エレクトロニクスという新分野を拓いた^{1,2)}。現在、溶媒に可溶で安定な導電性高分子材料の開発も盛んに行われており、プリンテッド・エレクトロニクスへの応用が期待されている。これまで、ポリピロールやポリアニリン、ポリチオフェン等さまざまな導電性高分子とその誘導体について系統的な研究を行ってきたが³⁻⁶⁾、本稿では Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) について、これまで得られた知見を中心に紹介する。

PEDOT/PSS は代表的な導電性高分子であり、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、帯電防止材や固体電解コンデンサ、有機 EL のホール注入層などに幅広く用いられている。PEDOT ならび

に PSS は Fig. 1 に示すようなモノマー配列（一次構造）から成り、静電相互作用によるポリイオンコンプレックス（二次構造）を形成している。これがコロイド粒子（三次構造）として水分散することから、ウェットプロセスを用いた固体（四次構造）への成形加工が可能となる。しかし、PEDOT/PSS の電導度は数 S/cm と低く^{7,8)}、塗布膜やフィルムの抵抗値が高いことから、電子デバイスへの応用は困難であった。

2. 高導電化とメカニズム

興味深いことに、エチレングリコール (EG) を 3% 添加するだけで PEDOT/PSS フィルムの電導度が 3 から 430 S/cm と 100 倍以上向上することが明らかになった (Fig. 2)^{9,10)}。EG 濃度がさらに増加すると電導度は逆に低下し、これがフィルムの作製方法や基板の種類に依存しないことがわかった。同様の効果はジメチルスルホキシド¹¹⁾やグリセリン、ソルビトール¹²⁾、ポリエチレングリコール¹³⁾等についても確認されている。XRD 測定より、pristine フィルムではハローが観察されたことから

Fig. 1. (color online). Hierarchical Structure of PEDOT/PSS.

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity of PEDOT/PSS films on EG concentration measured by a normal four-probe method at room temperature.

アモルファスであるのに対し、EG 添加により PEDOT のスタックに相当する (020) 面からの回折ピーク強度が増大し、PEDOT が一部結晶化することがわかった (Fig. 3)。また、XPS 測定において PEDOT と PSS の硫黄元素比 ($S_{\text{PEDOT}}/S_{\text{PSS}}$) を異なる X 線入射角 15° (深さ 2 nm) と 45° (深さ 4-5 nm) で測定したところ、pristine フィルムではコロイド表面に PSS がより多く存在することが確認された (Fig. 4)¹⁴⁾。

これに対し、EG を 3% 添加した EG3 フィルムではコロイド表面近傍の PEDOT が増加し、均質化することが明らかになった。Fig. 5 に EG 添加によるフィルムのもルフォロジーおよび電流像の変化を示す。pristine および EG3 フィルムは直径数十 nm のコロイドが密にパッキングすることでフィルムを形成しているのに対し、EG を 20% 添加した EG20 フィルムは大きな粒子が疎に

Fig. 3. XRD patterns of (a) pristine, (b) EG3, (c) EG20 films measured using an imaging plate and (d) XRD profiles for various films.

Fig. 4. PEDOT/PSS ratio ($S_{\text{PEDOT}}/S_{\text{PSS}}$) on the surface of pristine and EG3 films measured by XPS with different incident angles of 15° and 45° .

Fig. 5. (color online). AFM images (top) and current images measured under a bias voltage of 0.5 V (bottom) for (a) pristine, (b) EG3, and (c) EG20 films. Scale bars are 500 nm.

Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity of pristine, EG3, and EG20 films measured by a four-probe method from 8 to 300 K at a constant heating rate of 1 K/min.

凝集し、空隙等の構造欠陥が多く存在することがわかる。一方、EG 添加により電流が流れやすい明るいスポットが急激に増えることから、局所的な電導度が向上したことを示唆している。すなわち、溶媒添加による電導度の上昇は、① PEDOT の構造結晶化と、② PEDOT/PSS コロイド粒子表面に偏在する PSS の均質化による、粒子内および粒子間におけるキャリア移動の促進に起因する^{15, 16)}。ここで、極性溶媒である EG が PEDOT-PSS ポリイオンコンプレックス間の静電相互作用を弱め、PEDOT が結晶構造化することで架橋点となり、三次元ネットワークを形成したと考えられる。実際、電導度の温度依存性からキャリア移動の活性化エネルギー (E_a) を算出したところ (Fig. 6), EG 添加により 18 から 2.7 meV に低下した (EG3)。これに対し、EG20 では E_a が 2.9 meV に上昇することから、粒子の凝集により生じた構造の乱れや欠陥などによりキャリアの移動が阻害され、バルクの電導度が低下したと考えられる。

3. ラインパターニング

導電性高分子のパターニングや素子作製には従来のシリコン半導体技術であるフォトリソグラフィが用いられてきたが、有機材料の特性を活かしたパターニング技術の開発が切望されている。ラインパターニング法とは、市販のプリンターを用いたパターン形成技術であり、①コンピュータを用いた回路のデザイン、②レーザープリンターによる印刷、③導電性高分子溶液の塗布、④トナーの除去からなるウェットプロセスである¹⁷⁾。導電性高分子が紙や PET フィルム等の表面に均一に塗布されるのに対し、疎水性の高いトナー上では不均一になるとい

Fig. 7. (color online). Photograph and current-voltage characteristic of PEDOT/PSS/Al Schottky diode fabricated by line patterning method.

Fig. 8. (color online). Output characteristics of PEDOT/PSS/Al Schottky-gated field-effect transistor fabricated by line patterning.

う、基板表面の親水/疎水性の違いを利用している。スピンコーティング法の他にバーコーティング法、スプレー法などによる塗布も可能である。また、塗布後にトルエンやアセトンなどの有機溶媒中で超音波洗浄することにより、導電性パターンを残したままトナーのみを除去できる。ラインパターニング法は、抵抗やコンデンサ、液晶ディスプレイ、タッチスイッチなどパッシブ素子だけでなく、ダイオード¹⁸⁾やトランジスタ^{19, 20)}などアクティブ素子の作製にも応用可能である。本方法を繰り返し適用することで導電性高分子と金属薄膜のパターニングと積層化を行い、ショットキーダイオードを作製した。得られたダイオードの電圧電流特性を Fig. 7 に示す。PEDOT は p 型であるため、仕事関数の低いアルミとの界面でショットキー接合を形成するのに対し、金とは比

較的良好なオーミック接合をつくる。順方向でのみ電流が流れる整流性を示し、整流比は100程度であった¹⁷⁾。さらに、ショットキー接合を利用することでショットキーゲート型の有機トランジスタを作製した (Fig. 8)。ゲート電圧を印加しない場合、ドレイン電流は印加電圧とともに増加しピンチオフする。これは、ソース・ドレイン間にすでに PEDOT/PSS からなる導電チャネルが存在するためである。正のゲート電圧 (逆バイアス) 印加によりドレイン電流は減少し、2 V 以上ではほぼ流れなくなった。これに対し、負のゲート電圧 (順バイアス) 印加によりドレイン電流が増加することから、正および負のゲート電圧印加に対してそれぞれディプリーション/エンハンスメント型応答を示すことが明らかになった²⁰⁾。

4. マイクロファイバー

高い電導度を有する導電性高分子ファイバーは、電磁シールドや導電性テキスタイル、ウェアラブル・エレクトロニクスなどへの応用が期待されている。筆者らは以前、Poly (*p*-phenylenevinylene) の前駆体にエレクトロスピンングを適用し、熱処理・ドーピングすることで導電性ナノファイバーの作製に成功している⁶⁾。しかし、PEDOT/PSS のファイバー化に関する研究はこれまでなく、成形加工のみならず導電機構や力学特性など基礎研究の観点からも重要である。筆者らは、湿式紡糸により PEDOT/PSS のマイクロファイバー化に成功している^{21, 22)}。PEDOT/PSS コロイド分散水溶液を注射器に充填し、溶液をノズルからアセトン凝集槽に押し出すと、脱水・凝固により直径数 μm の均一かつ連続的なファイバーが得られた (Fig. 9)。しかし、電導度は 0.1 S/cm 程度と低く、EG を添加しても電導度は変化しなかった。これは、湿式紡糸の過程で EG がアセトン中に溶出したためと考えられる。興味深いことに、紡糸したマイクロファイバーを EG に3分間浸漬・乾燥したところ、直径はほとんど変化しないにもかかわらず、電導度が74 から 467 S/cm に向上した。 (Fig. 10)^{16, 23)}。XRD,

Fig. 9. SEM micrograph of PEDOT/PSS microfibers.

XPS ならびに AFM 測定の結果、EG 添加と同様の構造変化が観察されたことから、固体 (四次構造) の成形加工後でも溶媒効果が発現することが明らかになった。

5. アクチュエータ

高分子材料の体積変化を外部刺激でコントロールすることができれば、しなやかに動くロボットやソフトアクチュエータ、人工筋肉などへの応用が期待できる。中でも、ポリピロールやポリチオフェン、ポリアニリンに代表される導電性高分子は主鎖に π 共役系をもち、容易に酸化・還元され可逆的な体積変化を示すことから、アクチュエータ材料として注目されている。しかし、これらのアクチュエータは一般に電解液中でのみ駆動する湿式システムである。一方、イオン液体やレドックスガスをを用いることで、空气中で駆動させることも可能である。筆者らは以前、電解重合により合成したポリピロールの固体フィルムが空气中で高速変形する現象を見出し²⁴⁾、直接回転運動を取り出す「高分子モーター」を試作している²⁵⁾。さらに、ポリピロールフィルムに数 V 印加することにより、空气中で収縮することを明らかにし²⁶⁾、EAP (electro-active polymer) アクチュエータ特性について詳細に検討してきた⁵⁾。しかしながら、ポリピロールフィルムの電気収縮率は約 1% と小さく、キャスト法や印刷法に比べ、電解重合法によるフィルム作製は効率が低く、時間がかかるなどの問題があった。

キャスト法により作製した PEDOT/PSS フィルムの両端に直流電流を印加すると、空气中で可逆的に伸縮することを見出した^{27~29)}。10 V 印加した際のフィルムの収縮率、電流値、表面温度およびフィルム近傍の湿度変化を Fig. 11 に示す。フィルムは 2.4% (1.2 mm) 収縮し、

Fig. 10. Changes in conductivity and diameter of PEDOT/PSS microfibers by dip-treatment in EG.

Fig. 11. Time profiles of strain, electric current, surface temperature of PEDOT/PSS film (50 mm long, 2 mm wide, and 17 μm thick), and RH in the vicinity of the film surface under 10 V measured at 25°C and 50%RH.

ポリピロールフィルムに比べ2倍以上大きい。ここで、PEDOT/PSS フィルムの伸縮は空気中で起こり、電解液やレドックスガスを用いていないことから、フィルムの電気収縮メカニズムが従来の電気化学的ドーピングとは明らかに異なることがわかる。電流値は 95 mA であり、ジュール熱の発生によりフィルムの表面温度は 25 から 64°C に上昇した。電圧印加によりフィルム近傍の相対湿度が急激に上昇することから、フィルムに吸着している水分子が電圧印加により吐き出されたことがわかる。これに対し、電圧を切った直後に相対湿度が急激に低下するのは、周囲の空気中から水蒸気がフィルムに再吸着するためである。ここで、電圧印加による湿度変化と伸縮挙動がよく一致することから、フィルムの伸縮は水蒸気の吸脱着に基づくと考えられる (Fig. 12)。すなわち、電気刺激は水蒸気の吸着平衡をコントロールしており、PEDOT/PSS フィルムは電圧のオン・オフにตอบสนองして、あたかも呼吸をするかのように水分子を吸ったり吐いたりして伸縮するというユニークな性質をもつことが明らかになった²⁷⁾。さらに、PEDOT/PSS フィルムの伸縮をテコの原理で拡大し、実際の筋肉のように動作する「ポリマッスル」を開発した (Fig. 13)。電圧のオン・オフにตอบสนองし、8 万回以上安定に動作することが確認されている。PEDOT/PSS アクチュエータは形状記憶合金アクチュエータと同様に電圧印加によるジュール加熱で駆動

Fig. 12. (color online). Schematic illustration of possible mechanism of electrically driven PEDOT/PSS actuators.

Fig. 13. (color online). Photograph of artificial muscle device “PolyMuscle” using PEDOT/PSS linear actuator.

するが、形状記憶合金はマルテンサイト/オーステナイト相間の熱相転移により変形するため、合金組成で決まる相転移温度や二相間の中間状態を制御することは困難である。これに対し、PEDOT/PSS アクチュエータは印加電圧により任意の収縮状態をとることができる。さらに、水蒸気吸着量の増加により収縮率を向上させることも可能である。また、収縮応力は自重 (2.5 mg) の 1 万倍以上の応力に相当する 17 MPa (59 gf) に達することがわかった。これは動物の骨格筋 (0.3 MPa) や電解アクチュエータ (3–5 MPa) よりも大きく、PEDOT/PSS フィルムの弾性率 (1.8 GPa) が筋肉 (10–60 MPa) や電解アクチュエータ (0.6–1.2 GPa) よりも高いことに起因すると考えられる。体積仕事容量は 174 kJ/m³ であり、動物の骨格筋 (8–40 kJ/m³) やイオン伝導性高分子-金属複合体アクチュエータ (5.5 kJ/m³)、電解アクチュエータ (73 kJ/m³) に比べ大きいことから、PEDOT/PSS

フィルムは優れた EAP アクチュエータ材料として期待できる。

6. まとめと今後の展望

PEDOT/PSS の高導電化とそのメカニズムについて筆者らの研究を中心に紹介した。PEDOT/PSS はタッチパネルや有機太陽電池の透明電極^{30,31)}として有用であるとともに、酸化インジウムスズ (ITO) の代替材料としても注目されていることから、高導電化の意義は大きい。また、導電性高分子の特性を活かしたパターン形成技術や成形加工法の開発は、安価でディスプレイ、大量生産可能なプリンテッド・エレクトロニクス時代への第一歩である³²⁾。ラインパターンニング法は一般の印刷技術をプラットフォームに開発された手法であるため、プリンターや複写機などハードウェアの進歩とともに発展する可能性を秘めている。一方、導電性高分子のファイバー化は微細配線やケーブル、ヒューズ、アンテナやコイルの他、電磁波遮蔽材料や帯電防止衣服など機能性不織布としての利用が可能である。さらに、マイクロファイバーの大きな比表面積を利用した高感度センサや高速で駆動するアクチュエータなどへの応用が期待できる。PEDOT/PSS アクチュエータは電解液や対電極、参照電極が不要であり、水蒸気の吸着平衡を電気制御することにより空気中で可逆的に伸縮することから、クリーンなアクチュエータといえる。また、誘電エラストマーや圧電アクチュエータが数 kV の高電圧で駆動するのに対し、PEDOT/PSS アクチュエータは 100 分の 1 の低電圧で駆動する。さらに、電磁アクチュエータやピエゾアクチュエータに比べ構造が単純なことから、微細化、軽量化、薄型化に適している。このように、導電性高分子の電気伝導性と吸湿性の協同効果により、空気中で駆動する新規な EAP アクチュエータや人工筋肉として、センサやバルブ、スイッチ、ポンプ (工学) の他、能動カテーテルやガイドワイヤー (医療)、指触ディスプレイ (福祉)、パワーアシストスーツ (介護) 等への応用が期待できる。

本研究の一部は、NEDO 産業技術研究助成事業ならびに科学研究費補助金の支援を受けて実施された。

文 献

- 1) A.G. MacDiarmid : Nobel Lecture (2000).
- 2) A.G. MacDiarmid : Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2581 (2001).
- 3) H. Okuzaki, N. Ikeda, I. Kubota and T. Kunugi : Macromolecules **32**, 5606 (1999).
- 4) H. Okuzaki, T. Kira and T. Kunugi : J. Appl. Polym. Sci. **75**, 566 (2000).
- 5) H. Okuzaki and K. Funasaka : Macromolecules **33**, 8307 (2000).
- 6) H. Okuzaki, T. Takahashi, N. Miyajima, Y. Suzuki and T. Kuwabara : Macromolecules **39**, 4276 (2006).
- 7) H. Okuzaki and M. Ishihara : Macromol. Rapid Commun. **24**, 261 (2003).
- 8) H. Okuzaki, H. Suzuki and T. Ito : Synth. Met. **159**, 2233 (2009).
- 9) S. Ashizawa, R. Horikawa and H. Okuzaki : Synth. Met. **153**, 5 (2005).
- 10) H. Yan and H. Okuzaki : Synth. Met. **159**, 2225 (2009).
- 11) J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee and J. Joo : Synth. Met. **126**, 311 (2002).
- 12) S.K.M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, W.R. Salaneck and M. Fahlman : Synth. Met. **139**, 1 (2003).
- 13) T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu and P. Chen : Appl. Surf. Sci. **250**, 188 (2005).
- 14) H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato and H. Okuzaki : Thin Solid Films **517**, 3299 (2009).
- 15) T. Murakami, Y. Mori and H. Okuzaki : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36**, 165 (2011).
- 16) H. Okuzaki, Y. Harashina and H. Yan : Euro. Polym. J. **45**, 256 (2009).
- 17) D. Hohnholz, H. Okuzaki and A.G. MacDiarmid : Adv. Funct. Mater. **15**, 51 (2005).
- 18) H. Yan, S. Endo, Y. Hara and H. Okuzaki : Chem. Lett. **36**, 986 (2007).
- 19) H. Okuzaki, M. Ishihara and S. Ashizawa : Synth. Met. **137**, 947 (2003).
- 20) S. Ashizawa, Y. Shinohara, H. Shindo, Y. Watanabe and H. Okuzaki : Synth. Met. **153**, 41 (2005).
- 21) H. Okuzaki and M. Ishihara : Macromol. Rapid Commun. **24**, 261 (2003).
- 22) T. Takahashi, M. Ishihara and H. Okuzaki : Synth. Met. **152**, 73 (2005).
- 23) H. Yan and H. Okuzaki : Macromol. Symp. **296**, 286 (2010).
- 24) H. Okuzaki and T. Kunugi : J. Polym. Sci., Polym. Phys. **34**, 1747 (1996).
- 25) H. Okuzaki, T. Kuwabara and T. Kunugi : Polymer **38**, 5491 (1997).
- 26) H. Okuzaki and T. Kunugi : J. Polym. Sci., Polym. Phys. **36**, 1591 (1998).
- 27) H. Okuzaki, H. Suzuki and T. Ito : J. Phys. Chem. B **113**, 11378 (2009).
- 28) H. Okuzaki, K. Hosaka, H. Suzuki and T. Ito : Sens. Act. A **157**, 96 (2010).
- 29) H. Okuzaki, H. Suzuki and T. Ito : Synth. Met. **159**, 2233 (2009).
- 30) H. Yan, T. Jo and H. Okuzaki : Polym. J. **41**, 1028 (2009).
- 31) H. Yan, T. Jo and H. Okuzaki : Polym. J. **43**, 662 (2011).
- 32) 奥崎秀典 : 高分子 **51**, 25 (2002).