

オージェ電子-光電子コインシデンス分光による  
エチレングリコール処理した PEDOT : PSS 膜の電子状態評価  
Study of Electronic Structure of PEDOT:PSS Film Treated with Ethylene Glycol  
Using Auger-photoelectron Coincidence Spectroscopy

奥平幸司<sup>1,\*</sup>, 田中正人<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>千葉大学 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>2</sup>放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Koji Okudaira<sup>1,\*</sup>, Masato Tanaka<sup>1</sup>, Kazuhiko Mase<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)(Fig. 1)は、導電性が良好なこと、ド

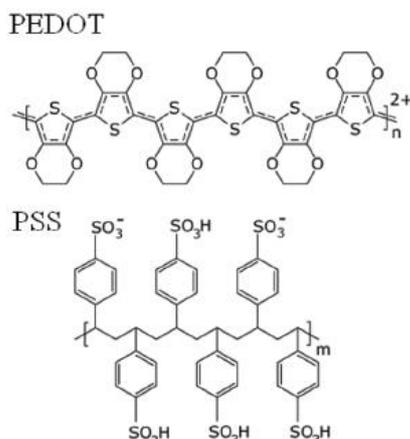


図1 PEDOT:PSS の分子構造

ーピングされた(導体)状態での安定性が優れていること、高い光透過性を有することから、ITO などの透明電極の代替品として、期待されている。しかしながら、本来導電性が低い高分子量の PSS を過剰に使うために 導電性に制限がある。近年、(PEDOT:PSS)薄膜をエチレングリコール (EG) のような極性溶媒に浸す等の処理をすることで電気伝導度が大幅に向上すること報告されている [1]。PEDOT:PSS は、主に伝導性を担う PEDOT とドーパントおよび可溶性を高める PSS の 2 種類の高分子から成る混合高分子系である。そのため、複雑な膜構造を持ち、伝導機構に関して、十分な解明がなされていない。伝導機構は価電子帯の電子構造と深く関連している。PEDOT:PSS では、伝導現象を担っている PEDOT の価電子帯の状態を選択的に観測することが重要である。本研究では、伝導度を調整した PEDOT:PSS 膜を試料とし、PEDOT 由来と PSS 由来の化学状態の異なる S2p 内殻電子におけるオージェ電子光電子コインシデンス分光 (APECS) の測定に

より、PEDOT:PSS 膜表面における PEDOT の価電子帯の情報を選択的に求めることで、伝導機構を明らかにすることを目的とした。

### 2 実験

PEDOT と PSS の質量比 1:6 の水溶液(CLEVIOS P AI4083)を ITO 基板上に、スピコートすることで PEDOT:PSS 薄膜を作製した。EG 処理は、PEDOT:PSS 膜作製後、EG 水溶液(各濃度 1wt%, 3wt%, 10wt%)にディッピング法によって行った。XPS 測定, APECS 測定は、放射光科学研究施設(フォトンファクトリー) BL-11D で行った( $h\nu = 203.3$  eV)。

### 3 結果および考察

Fig. 2 に、PEDOT:PSS 膜(EG 未処理:Pristine)、EG1%、EG10%溶液で処理)した S2pXPS を示す。PEDOT:PSS は PEDOT 分子および PSS 分子に S 原子が含まれている(Fig.1)。XPS スペクトルには、運動エネルギー( $E_k$ ) = 28.5 eV と、 $E_k$  = 33 eV にそれぞれ PSS、PEDOT の S 原子に由来するピークが現れて

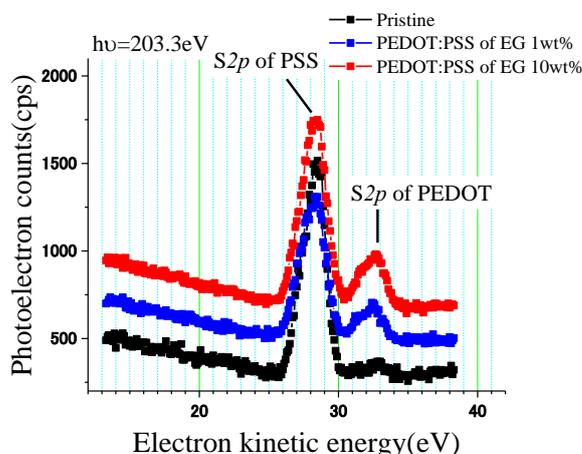


図1 : PEDOT:PSS 膜の S2p XPS( $h\nu = 203.3$  eV)

いる。EG 処理することにより PSS の S2p ピーク強

度に対する PEDOT の S2p 由来のピーク強度が増大している。このことは、EG 処理することにより PEDOT : PSS 膜表面において、PEDOT 分子の比率が増大していることを示している。Fig. 3 に

講演会、北海道大学札幌キャンパス (2014 年 9 月 17 日—20 日)

\*okudaira@faculty.chiba-u.jp

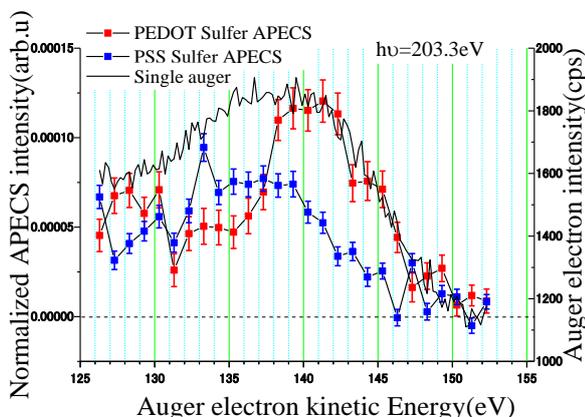


Fig.3 PEDOT:PSS(Eg10%処理)の S2p 励起の APECS

EG10wt%処理した PEDOT:PSS の S2p 内殻光電子をトリガーにした APECS を示す。PEDOT と PSS の S2pAPECS が大きく異なっていることがわかる。PSS の S2psAPECS では  $E_k = 135$  eV 付近にピークが現れている。一方、PEDOT の S2pAPECS では、 $E_k = 143$  eV と高  $E_k$  側にピークが現れている。これは、PEDOT の S 原子が関与する軌道が、価電子帯低結合エネルギー領域に高い状態密度を持っていることを示している。この価電子帯は PEDOT の伝導機構と深く関係している PEDOT 分子主鎖に非局在化した  $\pi$  共役によるものと考えられる。S2pAPECS から PEDOT:PSS 膜表面の PEDOT 分子の局所価電子構造の情報を選択的に得ることができた。

#### 4 まとめ

導電性複合高分子薄膜 PEDOT:PSS の Sp2APECS を測定した。PEDOT と PSS の S2pAPECS は大きく異なっており、特に PEDOT の S2pAPECS では高  $E_k$  側にピークが現れた。これは、PEDOT の S 原子を含む PEDOT 主鎖に広がった共役系に非局在化している  $\pi$  軌道が、価電子帯トップ付近に高い状態密度を有していることによるものと考えられる。APECS により、PEDOT と PSS という複合系高分子薄膜において、伝導機構に支配している PEDOT の電子状態を選択的に得ることができた。

#### 参考文献

[1]T. Takano *et al.*, *Macromolecules* **4**, 3859-3865 (2012).

#### 成果

1. 「エチレングリコールを添加した PEDOT : PSS 膜の膜構造及び電子状態評価」 田中正人, 奥平幸司, 上野信雄、第 75 回応用物理学会秋季学術