

強制レイリー散乱法を用いた

導電性高分子 PEDOT-PSS 薄膜の温度伝導率測定

Measurement of Thermal Diffusivity of Thin Films

of Conductive Polymer PEDOT-PSS by the Forced Rayleigh Scattering Method

80815362 太田雄介 (Yusuke Ota) Supervisor 長坂雄次 (Yuji Nagasaka)

1. 緒論

近年、光学機器や太陽電池などの発展とともに、電気伝導性と可視光透過性を併せ持つ透明導電材料に対するニーズが高まっている。現在はITO (Indium Tin Oxide) などの無機透明導電材料が主に使用されているが、In がレアメタルの一種であり、需要の増大とともに枯渇が懸念されている。有機透明導電材料である導電性高分子は、導電性と透明性に加え、高分子材料特有の加工性、可撓性、可溶性などの特徴を付与することが可能であり、無機透明導電材料の代替やフレキシブルな表示デバイスなどの用途において大きな期待が寄せられている。

そのなかでも、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT-PSS)は、高い電気伝導性と可視光透過性を併せ持ち、次世代の透明導電材料として期待されている。PEDOT-PSS をディスプレイなどの光学機器に利用する場合には、発光素子への熱ダメージが、太陽電池に用いる場合には、発熱による効率低下などが発生し得るため、実用化のためには詳細な熱設計を行う必要があり、その熱物性値が重要である。しかしながら、電気特性と光学特性に関する研究は多く発表されているが、熱物性に関する研究は少ない。

本研究では導電性高分子 PEDOT-PSS の温度伝導率を強制レイリー散乱法(Forced Rayleigh Scattering Method: FRSM)によって測定を行った。

2. 測定原理

本研究では、測定手法としてFRSMを用いた。等強度2光束に分けた加熱用レーザー光を試料上で交差させるように入射すると、試料上には干渉による縞状の温度分布が形成される。そこへ観察用レーザー光を入射させると、温度分布が位相型回折格子として作用するため、回折光が生じる。加熱終了後、温度分布は熱伝導により緩和し、1次回折光強度 I_1 は(1)式のように指数関数的に減衰する。

$$I_1 \propto \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (1)$$

ここで τ は熱伝導の減衰時定数である。 τ および干渉縞間隔 Λ から、(2)式より温度伝導率 a を求めることができる。

$$a = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \quad (2)$$

また、本測定方法はレーザーによる加熱・検知を行なっているため導電性を持つ試料に対して、加熱光に赤外波長を用いることで可視光透過性を持つ試料に対して測定を行うことが可能である。

3. 測定装置

Fig. 1 に光学系概略を示す。加熱用光源にはCO₂レーザー(波

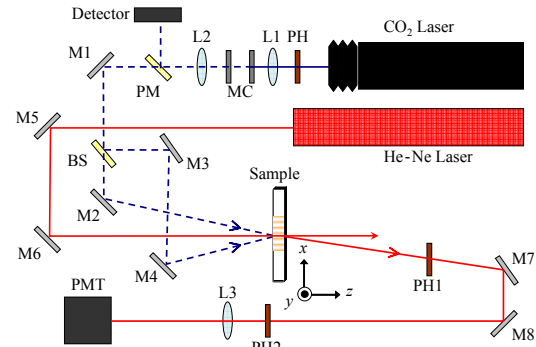


Fig. 1 Schematic of FRSM.

長 10.6 μm)を、観察用光源にはHe-Neレーザー(波長 633 nm)を用いた。加熱光はメカニカルチョッパー(MC)によってパルス化し、部分反射ミラー(PM)およびディテクターを用いてトリガー用にサンプリングする。その後ビームスプリッター(BS)によって等強度の2光束に分けられ、試料位置で交差するように入射される。観察光は試料に垂直に入射され、信号である1次回折光の強度変化は光電子増倍管(PMT)で検出し、A/D変換ボードを経由してコンピューターに記録する。

4. 導電性高分子 PEDOT-PSS 膜

4.1 測定試料

PEDOT-PSS は水分散液の状態のものが一般的である。水分散液から製膜する際はキャスト法、スピニング法などのウェットプロセスを用いる。本研究では、PEDOT : PSS 比が 1:2.5 の PEDOT-PSS 水分散液(Aldrich 社製)を用いた。

4.2 測定可能性の検討

FRSM での測定を行うために試料は観察光を透過し、加熱光を吸収する必要がある。まずガラス基板上に製膜した PEDOT-PSS 薄膜に対して He-Ne レーザー光を照射し、透過率から吸収長を求めたところ、3.54 μm であることが分かった。これを指標とし、試料の膜厚は 3.5 μm 以下とした。また、FT-IR を用いて CO₂ レーザー光の波長 10.6 μm に対する吸収長を求めたところ、6.94 μm であり、従って PEDOT-PSS 薄膜に CO₂ レーザー光を照射した場合、十分に加熱することが可能である。

4.3 試料外部への熱の逃げ

試料厚みが薄いと、基板方向への熱の逃げの影響による不確かさが無視できなくなると考えられる[1]。ここで、膜厚 1 μm の試料をガラス基板上に製膜し、FRSM によって干渉縞間隔 $\Lambda=50 \mu\text{m}$ で測定した場合に想定される、測定値への影響を見積もった。計算結果を Fig. 2 に示す。横軸は PEDOT-PSS の温度伝導率、縦軸は相対誤差の絶対値で、それぞれの熱伝導率での値をプロットした。ここで示した熱伝導率と温度伝導率の範囲は、十分広く取ってあることから、試料がどのような熱伝導率、温度伝導率であっても 100%以上の大きな系統的誤差が生じる事

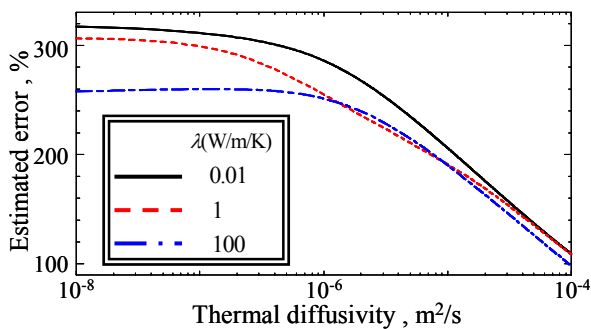


Fig. 2 Estimated error by heat loss to substrate.

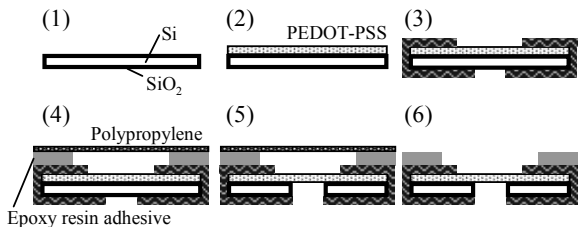


Fig. 3 Fabrication process of free-standing PEDOT-PSS film.

が分かる。よって、基板上に存在する PEDOT-PSS 膜を FRSM により測定することは適当ではない。

以上より、本測定法で PEDOT-PSS の温度伝導率測定を行うためには、膜厚 $3.5 \mu\text{m}$ 以下の自立膜を作製する必要があることがわかった。

4.4 試料の作製

上記要求を満たす試料を作製するために、フォトリソグラフィを用いた以下に示すプロセス(Fig. 3)を考案した。基板にはシリコンを用いた。

- (1) 水分散液である試料を均一に塗布するため、酸化炉にて酸化を行い、基板表面に親水性の酸化シリコンを形成する。
- (2) 基板上に PEDOT-PSS 分散液を塗布し、製膜する。
- (3) レジスト液(OMR83)を表面外周、裏面の自立部以外に塗布し、プリバーク、露光、ポストバークを行い、硬化させる。
- (4) エポキシ樹脂系接着剤を用いて、ポリプロピレン保護基板をボンディングする。
- (5) エッチング液(CP-4A)に浸し、シリコンを溶解させる。
- (6) エッチング液を洗浄し、保護基板を取り除く。

5. 測定結果

5.1 PEDOT-PSS 薄膜の測定

膜厚 $1.78 \mu\text{m}$ 、自立範囲 $2 \times 2 \text{ mm}$ 程度の PEDOT-PSS 自立薄膜を用いて FRSM により温度伝導率の測定を行った。Fig. 4 に示すように信号波形が理論式による良好なフィッティングカーブを描けること、Fig. 5 に示すように(2)式通り減衰時定数 τ が干渉縞間隔 Λ の 2 乗に比例することの 2 つの条件を満たしており、信頼に値する結果を得ることができたといえる。測定結果を Fig. 6 に示す。測定された PEDOT-PSS の温度伝導率は $3.29 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ である。またそのばらつきは平均値の $\pm 10\%$ 以内であった。

5.2 溶媒効果による影響

PEDOT-PSS は、水分散液に高沸点をもつ極性溶媒を混合することで膜のナノ構造が改善され電気伝導率が 10 の $1 \sim 3$ 乗のオーダーで向上する(溶媒効果: Secondary doping)[2]。そこで、N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP), Dimethyl sulfoxide (DMSO), Ethylene glycol(EG)の 3 種の溶媒を $5 \text{ wt.}\%$ 混合した PEDOT-PSS 薄膜の温度伝導率、電気伝導率変化を測定した。測定結果を Fig. 7 に示す。比較のために溶媒を加えていない PEDOT-PSS の値も

示している。なお抵抗値はコンタクトプローブを用いた 5 mm 間隔での 2 探針法を用いた。溶媒効果により電気伝導率が 10^2 オーダー程度変化するが温度伝導率に大きな変化は見られなかった。そのため PEDOT-PSS 薄膜ではフォノンによる熱伝導が支配的であると考えられる。また溶媒を混合することで温度伝導率は $5 \sim 15\%$ 程度小さくなることが示された。

6. 結論

○FRSMによる温度伝導率測定を、PEDOT-PSSに適用するためには、試料厚さ数 μm オーダーの自立膜が必要であることを解析によって示した。

○数 μm オーダーの自立膜を作成するための工程を考案し、実際に作製を行った。また作製したPEDOT-PSS薄膜の温度伝導率の測定に成功した。

○溶媒効果により、PEDOT-PSS薄膜の電気伝導率は向上するが、温度伝導率は小さくなることを示した。

参考文献

- [1] Nagasaka Y. *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**-7(1988)1156-1168.
- [2] Yu-Sheng H. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**(2008)5948-5955.

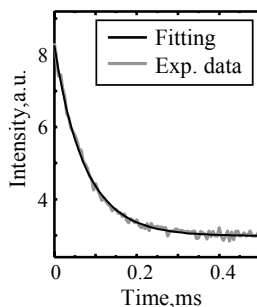


Fig. 4 Signal of PEDOT-PSS.

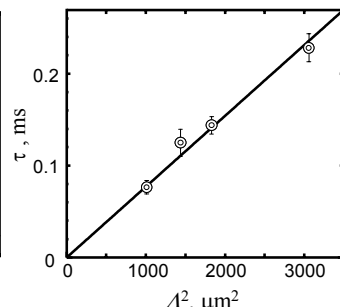


Fig. 5 Time constant dependence of Λ^2 .

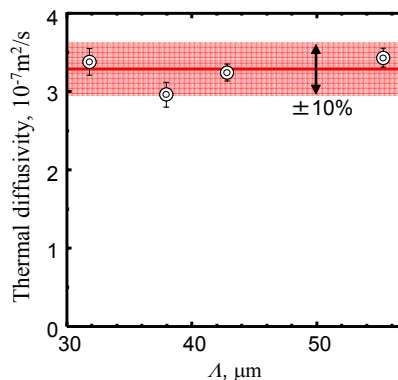


Fig. 6 Thermal diffusivity of free-standing PEDOT-PSS film.

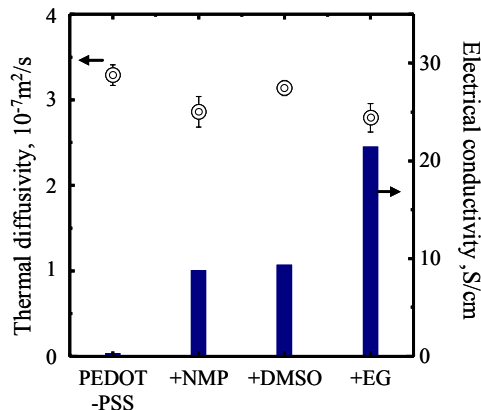


Fig. 7 Thermal diffusivity and electrical conductivity of secondary doped PEDOT-PSS film.