

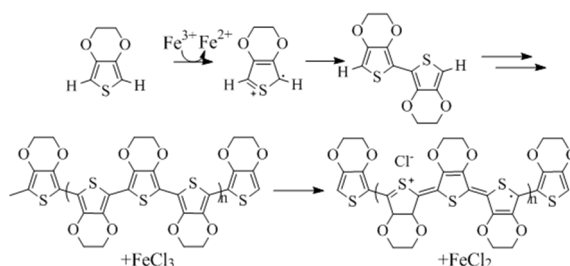
## 「気相重合による導電性高分子薄膜作製最適化とエネルギーハーベスター応用」

神戸大学大学院工学研究科

小柴 康子

## 1 研究の背景と目的

近年、微小なエネルギーを収穫し、電力として有効活用するエネルギーハーベスティングが注目されている。温度勾配を有する材料の両端に起電力が生じるゼーベック効果を用い、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術もその一つであり、廃熱を有効利用できる技術として注目を集めている。これまで工場、自動車等の廃熱の利用を視野に主に無機系の熱電材料の研究が行われてきたが、今後の IoT の発展にともない環境中に配置されるセンサ用のエネルギーハーベスターとしての発展も期待され、有機熱電材料への関心も高まっている。熱電変換材料としての性能は無次元性能指数(ZT)によって示される。 $ZT = S^2\sigma T / \kappa$  中の、 $S$ :ゼーベック係数、 $\sigma$ :導電率、 $\kappa$ :熱伝導率はすべてキャリア濃度の関数であるため、それぞれ独立に制御することは難しく最適キャリア濃度への制御が重要となる。本研究では有機熱電材料の中でも高導電性、環境安定性を有する導電性高分子である 3,4-エチレンジオキシチオフェン/PEDOT に注目した。PEDOT は、水、溶媒等に不溶なため、ポリスチレンスルホン酸(PSS)を高分子ドーパントとした PEDOT/PSS 水分散溶液として、スピコート法等の塗布法で成膜されることが多い。しかし、水分散のために過剰に加えられた強酸 PSS が薄膜中に残留するとデバイス性能を低下させるなどの問題点も挙げられている。そこで、我々は基板上に重合開始剤となる酸化剤を塗布し、モノマーを気相で供給し重合する気相重合法に注目した。酸化剤として塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を用いた 3,4-エチレンジオキシチオフェン/EDOT モノマーから PEDOT への重合は図 1 の機構で進行し、PEDOT は重合過程でカチオン状態となるが、カウンターアニオン  $\text{Cl}^-$  と対を成すことでドーパ状態となる。この時の  $\text{Cl}^-$  ドープ量によってキャリア濃度が変化し、PEDOT は中性状態から導体状態まで電子状態を大きく変化させる。本研究ではこの PEDOT の重合とドーパ過程に

図 1.  $\text{FeCl}_3$  を重合開始剤とする PEDOT の重合過程

注目し、PEDOT 薄膜作製時の反応時間及び酸化剤の供給方法によって PEDOT 生成時のドーパ量制御を試み、熱電変換特性との相関を評価した。

## 2 研究方法・研究内容

重合開始剤である酸化剤を基板上にスピコート法で成膜した酸化剤薄膜と、十分な量の酸化剤が供給される酸化剤融液を用いて気相重合を行った。酸化剤薄膜は洗浄した基板に酸化剤  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  エタノール溶液をスピコートし膜厚 60 nm に成膜した。一方、酸化剤融液は  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 40°C で加熱し深さ 2-3 mm 程度の融液にした。それぞれの酸化剤をモノマーである EDOT 蒸気で満したチャンバーに入れ、反応温度 60°C、反応時間 5~60 分で加熱した。反応中の重合とドーパ状態の変化を観察するために、その場紫外可視(UV-Vis)スペクトル測定を行った。加熱後に未反応のモノマーや過剰な酸化剤をエタノールでリンスし、得られた PEDOT 薄膜および PEDOT 膜の膜表面観察、生成物の構造・ドーピング状態、電気特性、熱電変換特性を評価した。

### 3 研究成果

酸化剤薄膜上での重合過程の観察を行った。重合中に連続してスペクトル測定を行ったセットアップと測定結果を図2に示す。測定は加熱 1 分後から 60 分間行った。酸化剤  $\text{FeCl}_3$  由来の 300~350 nm と PEDOT 由来の 500~800 nm の吸光度に注目すると反応

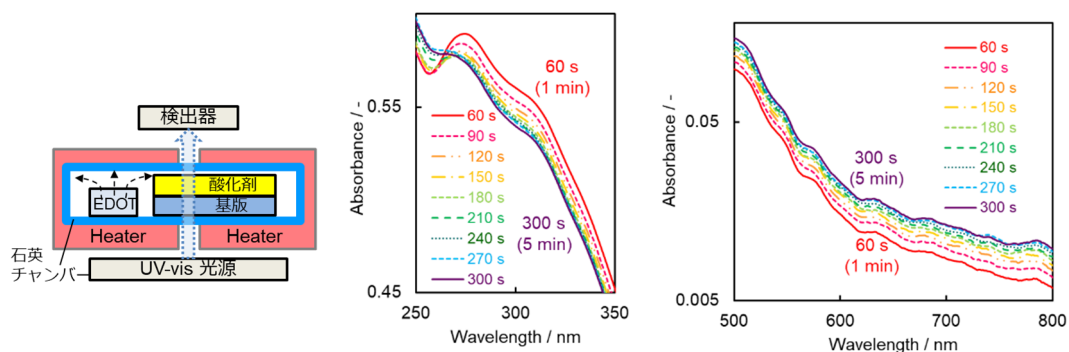


図2. 酸化剤薄膜上での気相重合その場 UV-Vis スペクトル測定のセットアップと反応開始 1 分から 5 分間のスペクトル変化

初期 5 分で 300~450 nm の吸光度は急激に低下し、500~800 nm の吸光度は上昇していたため、酸化剤が消費されて PEDOT が生成したことがわかる。さらに初期 5 分のスペクトル変化を詳細に観察すると 60 秒から 90 秒までの吸光度変化が最も大きく、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は非常に強い酸化剤であるため、重合初期に急速に重合反応が進んだと考えられる。また 500 nm 以上の吸光度がなだらかに上昇するという PEDOT の高ドーピング状態を示すスペクトル概形は反応時間によって大きな変化はなく、反応初期から高ドーピング状態である可能性が示唆された。

図3に反応時間 5 分、20 分、60 分で作製した PEDOT 薄膜の原子間力顕微鏡像(AFM)像を示す。反応 5 分の薄膜では粗いパッキングの直径 70-100nm グレインが観察されるが、反応時間 20 分ではポリマー鎖の成長が示唆される膜の密な部分が増え、細い溝が観察される。反応時間 60 分では深さ 40nm 長さ 500nm 程度の溝が観察される。気相重合による PEDOT 薄膜の生成に関してボトムアップのモデルが報告されている。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の融点は 37°C であることから、今回の重合温度 60°C では酸化剤薄膜は融液になっていて、PEDOT 薄膜はボトムアップ成長をしたと考えられる。また、酸化剤  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は重合後になって膜中に残るが、凝集しやすく、反応時間 60 分の膜中の溝は反応後に凝集した  $\text{FeCl}_2$  がエタノールリンスにより除去されたあとだと考えられた。

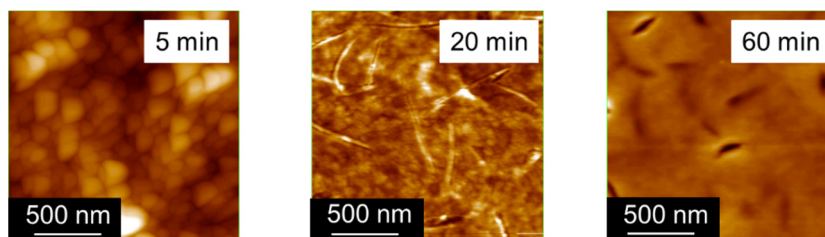


図3. 反応時間による PEDOT 薄膜の原子間力顕微鏡観察結果 (表面形態の変化) .

各反応時間で作製した PEDOT 薄膜のドーピングレベルを X 線光電子分光測定(XPS)ナローズペクトル ( $\text{S}2\text{p}$ ) により算出した。 $\text{S}2\text{p}$  はドーピング状態とドーピングされていない状態ではエネルギー値が異なるため、ピーク分離を行いピーク面積より算出した。薄膜の抵抗

値を直流四端子法により測定した。ゼーベック係数測定は PEDOT 薄膜上に金電極を 2 本蒸着し、自作の測定系で低温側を 300K で一定、高温側を 300~304K に変化させ、それぞれの温度差における電圧値をプロットすることで直線を描き、その傾きから試料のゼーベック係数を算出した。

図 4 に PEDOT 薄膜の反応時間とドーピングレベル、導電率の値を示す。ドーピングレベルは反応の進行と共に増加し、20 分で最大値 0.4 をとった後、減少した。導電率は反応時間 20 分で 2.3 S/cm と大幅に上昇し、その

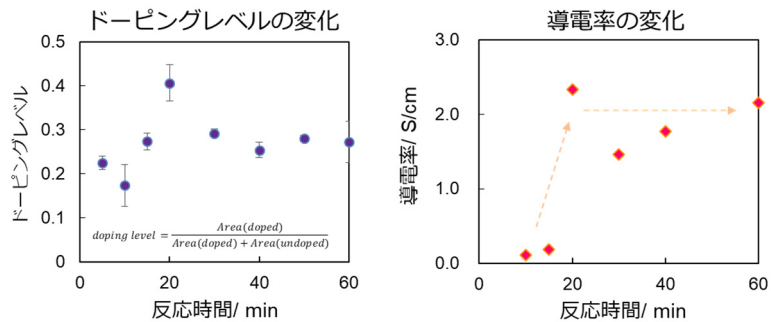


図 4. 反応時間による PEDOT 薄膜のドーピングレベルと導電率の変化。

後ほぼ一定となった。今回作製した PEDOT 薄膜の導電率は低かったが、これは薄膜構造に起因すると考えられた。またドーピングレベルが 20 分以降で低下したのは、反応に伴って薄膜中の酸化剤供給量が減少したためと考えた。最もドーピングレベルが高くなった反応時間 20 分の PEDOT 薄膜のゼーベック係数測定を行った。電極間に温度差を付与すると電流が観測され、作製した気相重合 PEDOT 薄膜の熱起電力が確認できた。横軸に温度差、縦軸に出力電圧をプロットしたところ(図.5)、正の傾きをもつ直線が得られ、作製した気相重合 PEDOT 薄膜はメジャーキャリアがホールである p 型半導体特性を示した。ゼーベック係数は  $28.9 \mu\text{V/K}$  と算出された。

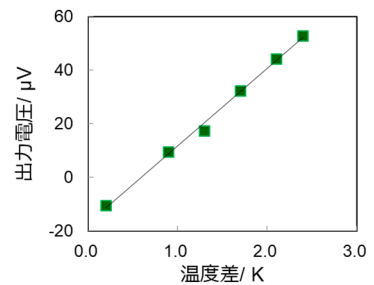


図 5. 温度差と出力電圧の関係 (反応時間 20 分)。

酸化剤薄膜上での気相重合では重合時に存在する酸化剤の量が制限されているため、PEDOT のドーピングレベルの向上には限界がある。そこで重合中に酸化剤を供給し続けられるように酸化剤融液上での PEDOT の作製を行った。EDOT 蒸気で満たされたチャンバー内で  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  融液を加熱後すると、融液上に PEDOT 膜が生成した。反応中に実態顕微鏡で観察すると、急激に PEDOT 膜が生成する様子が観察できた (図 6)。この膜を洗浄後、PEDOT 膜と空気との界面を表面、酸化剤融液との界面を裏面と定義して

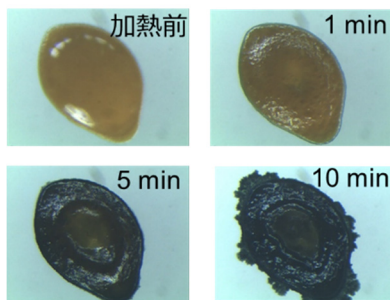


図 6. 酸化剤融液上での気相重合過程の観察結果。

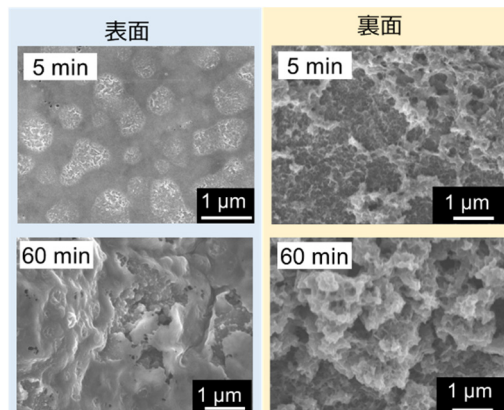


図 7. 反応時間 5 分、60 分で生成した膜の表面、裏面の SEM 像。

走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。反応時間 5、20、60 分の表面と裏面の SEM 像を図 7 に示す。表面と裏面では大きく形状が異なっていた。表面では反応時間 5 分では球状の形態が観察されたが、60 分では膜の密な層が増えていた。しかし密な層の下には粒子状の部分が観察され、重合後の凝集した  $\text{FeCl}_2$  によると考えられるボイドも観察された。裏面の形態は大きく変化せず、粒子状の部分とボイドが観察されたが、反応時間 60 分では粒状の凝集が増加した。

XPS 測定より各反応時間における表面、裏面それぞれのドーピングレベルを算出した結果を図.8 に示す。反応初期 10 分までは膜両面でドーピングレベルに差は見られず、反応時間 20 分で最大値 0.8 となった。反応時間 20 分以降では裏面のドーピングレベルは 0.8 でほぼ一定であったが、表面のドーピングレベルが 0.6 から 0.4 へと減少した。いずれの PEDOT 膜のドーピングレベルも酸化剤スピンコート膜上で作製した PEDOT 薄膜の最大値 0.4 以上の値であり、重合中の酸化剤の供給量を増加させることでドーピングレベルの向上させることができた。

酸化剤融液上において反応時間 30 分で作製した PEDOT 膜の電気特性評価より、導電率が  $127.5 \text{ S/cm}$ 、ゼーベック係数が  $16.6 \mu\text{V/K}$  と算出された。酸化剤薄膜上で作製した PEDOT 薄膜と比較すると導電率は約 60 倍向上、熱電特性は約半分に低下した。ドーピングレベル上昇に伴いキャリア濃度が高くなったが、最適値を越えゼーベック係数は低下したと考えられた。しかし、導電率上昇の効果によりパワーファクターは増加した。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を酸化剤に用いた気相重合により熱電変換特性を示す PEDOT 薄膜を作製することができた。気相重合中のその場吸収スペクトル測定により、反応過程の観察を行い、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた場合反応初期から高ドーピング状態の PEDOT 薄膜が生成することが分かった。酸化剤の供給によりドーピングレベルは変化し、キャリア濃度の最適化に繋がるドーピングレベルの制御には、酸化剤の状態の制御が重要であると考えられた。本研究において熱電特性向上に向けた PEDOT 気相重合条件について有用な知見を得ることができた。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、しなやかで軽いエネルギーハーベスター作製を目指し、導電性高分子 PEDOT の気相重合条件の検討を行った。これまで高い熱電変換特性を有する材料として、主にビスマス-テルル系の無機系材料が研究対象となっていたが、これらの材料には毒性をもつ元素が用いられており、環境中での利用には不向きである。すでに広がりつつある IoT(モノのインターネット)においては、身の回りに大量に配置されるセンサ・無線デバイスの電源確保がひとつの問題となっており、熱電変換デバイスは給電用のエネルギーハーベスターとしての発展も期待されている。人体、環境に無害であり柔らかく軽い材料で作られたエネルギーハーベスターは、環境中での発電のみならず、人体への装着も可能であると考えられる。人体に装着し、体温を利用したエネルギーハーベスターができれば、ウェアラブルな小型生態情報モニタリングの電源として用いることもできる。今後、さらに研究を進展させることで、環境やひとにやさしい、エネルギーハーベスティング技術に貢献したいと考えている。

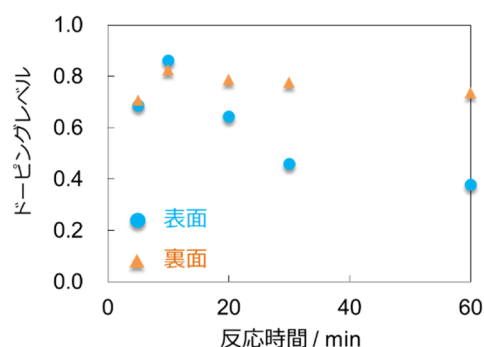


図 8. 酸化剤融液上で生成した PEDOT 薄膜の表面、裏面のドーピングレベルの変化.