

透明導電性高分子の階層構造性とマイクロ電子状態の相関解明に基づく高電気伝導化

佐々木孝彦¹, 本間優太^{1,2}, M.A.Guziak^{1,3,4}, 伊藤桂介¹, 浅野奈月^{1,2}, 加藤悦久^{1,2}

¹ 東北大学金属材料研究所低温電子物性学研究部門

² 東北大学大学院理学研究科物理学専攻

³ 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター

⁴ 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

(現 鹿児島大学大学院理工学研究科物理・宇宙専攻)

本研究では、透明電極材料として利用されているレアメタルを含む酸化インジウムスズ (ITO) の代替、また、フレキシブルエレクトロニクスデバイスでの配線材料として期待されている透明導電性高分子材料ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS) の高電気伝導化を目指して、成膜時における配向膜の作製・制御を試み、その特徴的な階層構造性とマイクロな電子状態・電気伝導機構の相関解明を行った。構造解析結果と電気伝導性との相関を基にして成膜プロセスのパラメータを制御することで各階層での構造秩序を制御し高電気伝導化を目指した。薄膜成膜プロセスにおいて、磁場中成膜法、一方向に乾燥固化させるエッジキャスト法を開発・改良することで配向構造制御膜を得ることに成功した。配向構造制御膜の秩序構造状態を放射光エックス線構造解析によって明らかにし、その電気伝導特性に配向特性が反映されていることを明らかにした。

1. はじめに

導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS) は、これまでに合成・開発されてきた多くの導電性高分子の中で最も成功している高分子材料の一つである。PEDOT/PSS は、優れた電気伝導性ととも高い可視光透過性や柔軟性を有し、実用上特に重要な性質である大気中での高い安定性という特長を有している。このため、様々な応用展開を目指した研究開発が進んでいる。現在、これらの性質によって PEDOT/PSS はディスプレイの帯電防止剤などに広く利用され、また液晶、有機 EL ディスプレイなどの透明電極材料として使用されている酸化インジウムスズ (ITO) の代替材料としての期待が高まっている²⁾。さらに将来的にはプリンタブルなフレキシブル有機エレクトロニクスデバイスにおけるアノード材料や配線材料の有力候補としての研究が進んでいる。このように応用上大変重要な材料である一方で、その基礎的な物性、特に高い電気伝導性が発現する機構やそれと密接に関係するマイクロ、マクロな固体構造についての理解は十分では無いのが現状である。PEDOT/PSS の更なる高電気伝導化に向けた研究開発を進めるためには、固体構造の解明を基礎とした成膜プロセスの開発・改良を行っていく必要がある



図1 PEDOT/PSS 水分散液と基板上薄膜と厚膜

る．本稿では，高輝度放射光を利用したエックス線回折実験によって，PEDOT/PSS の特徴である構造階層性と電気伝導性の相関について明らかにした結果と高電気伝導化を目指した配向性固体膜の作製・構造物性評価について報告する．

1.2 PEDOT/PSS の構造階層性と高電気伝導化への指針

複素環共役系の PEDOT に対して PSS をドーパントとした PEDOT/PSS は，水や有機溶剤の分散液の状態で国内外の数社から販売されており^{3,4,5)}，塗布，スピコートなどの溶液プロセスで導電性固体膜試料の作製が比較的容易に可能である．特筆すべき点は，この水分散液にエチレングリコール (EG) などの極性溶媒を添加することで，成膜後の電気伝導性が劇的に向上することである⁶⁾．また，成膜後に溶媒への液侵処理を行うことによっても電気伝導度の向上が観測されている⁷⁾．最近では，濃硫酸などへの強酸液浸処理によって，さらに電気伝導度が増加することが報告されている⁸⁾．このような溶媒添加や溶媒/強酸への液侵による電気伝導性の向上は，添加溶媒による遮蔽効果，グレイン間の接続性向上による効果，グレイン表面での PEDOT 層形成による効果，PSS の除去効果など，さまざまなメカニズムが提唱されている．しかし，電気伝導性が向上する機構とそれに対する溶媒や強酸の役割には不明な点が多い．このような不明点を解明するキーポイントは，溶媒添加や強酸液浸処理の有無などを含めた固体膜作製条件の違いに対する構造の変化を解明し，電気伝導性変化との相関を明らかにすることである．しかし，これまでのところ電気伝導性などの物性を詳細に議論，理解するのに十分な構造情報は得られてこなかった．詳細な構造情報は，電気伝導性の向上に向けた成膜プロセス検討などの応用面にも重要な指針を与えるものである．

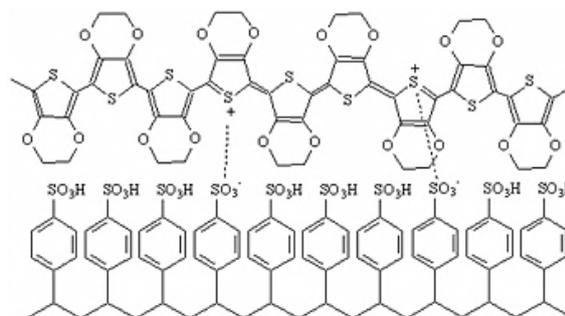


図2 PEDOT/PSS 分子構造

よっても電気伝導度の向上が観測されている⁷⁾．最近では，濃硫酸などへの強酸液浸処理によって，さらに電気伝導度が増加することが報告されている⁸⁾．このような溶媒添加や溶媒/強酸への液侵による電気伝導性の向上は，添加溶媒による遮蔽効果，グレイン間の接続性向上による効果，グレイン表面での PEDOT 層形成による効果，PSS の除去効果など，さまざまなメカニズムが提唱されている．しかし，電気伝導性が向上する機構とそれに対する溶媒や強酸の役割には不明な点が多い．このような不明点を解明するキーポイントは，溶媒添加や強酸液浸処理の有無などを含めた固体膜作製条件の違いに対する構造の変化を解明し，電気伝導性変化との相関を明らかにすることである．しかし，これまでのところ電気伝導性などの物性を詳細に議論，理解するのに十分な構造情報は得られてこなかった．詳細な構造情報は，電気伝導性の向上に向けた成膜プロセス検討などの応用面にも重要な指針を与えるものである．

ポリマー構造の一般的な特徴は，モノマーの種類やその重合の仕方（一次構造），局所的な立体構造（二次構造）からマクロな三次元立体構造（高次構造）まで，すなわち，オングストロームからマイクロ，ミリメートルにわたる幅広い空間スケールで階層的な構造を形成することである．PEDOT/PSS もそれぞれのモノマー配列（一次構造），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）を経て，数十ナノメートルのコロイド粒子（三次構造）として水分散している．この水分散液をキャスト法やスピコート法によって塗布・乾燥固化することで固体膜（四次構造）となっている．これらの低次から高次までの構造全てがポリマー固体の特性に影響するため，電気伝導性を含むバルク物性の理解には，それぞれの階層における構造を明らかにする必要がある．我々の研究グループでは，後述する大型放射光施設 SPring-8 でのエックス線散乱・回折実験から水分散液中の PEDOT/PSS コロイドのミセル状態の構造解析，固体膜における添加溶媒による構造変化などの構造物性評価を電気伝導性などの物性変化と照らし合わせながら行っている．その結果，水分散液中でのミセル分散性が高いほど電気伝導性が良いこと，固体膜中では PEDOT がナノ結晶化し，その結晶子サイズが溶媒添加や溶媒液浸処理により大きくなることで電気伝導性が向上していること，ナノ結晶化は水分散液が固体膜化するときに生じることなどが明らかになった^{9,10,11)}．これらの構造情報から，成膜固化プロセスにおいて，(1) PEDOT ナノ結晶の結晶子サイズを大きくし，(2) 各ナノ結晶を配向させて方向をそろえ，

(3)それぞれのナノ結晶間の接続を良くすることの3点が高電気伝導化に向けたキーポイントであると考えている。(1)に関しては、添加溶媒の選択、添加量、熱処理時間などの適切な調整により、ナノ結晶化はほぼ水分散ミセルサイズと同等程度まで進んでいる様である⁹⁾。そこで更なる高電気伝導化を目指して、本研究では、(2),(3)を意図した成膜方法の開発・改良とその構造評価について行った。つまり、(2)に対しては、成膜固化プロセスにおいて一方向性の外場を与えることで PEDOT ナノ結晶を配向させる試みについて、(3)に対しては、最近報告されている固体膜の強酸処理による過剰な PSS の除去効果についてである。それぞれについて検討して作製した配向膜について構造評価と電気伝導性の観点から報告する。

2. 磁場中成膜法と一方向性エッジキャスト法による PEDOT/PSS 配向膜作製

PEDOT/PSS 水分散液からキャスト法やスピコート法で固体膜を形成するとき、個々の PEDOT ナノ結晶はランダムに配向し、膜面内での異方性は観測されていない。一方で、PEDOT ナノ結晶は、PEDOT 鎖内と PEDOT 積層方向に大きな異方性が存在することがバンド計算などで示唆されている¹³⁾。マクロな電気伝導性を支配する因子として、ナノ結晶間での電子のホッピング移動が存在し、この過程をできるだけコヒーレントにすることで平均自由行程、移動度の向上が期待できる。つまり、ランダムに配向している PEDOT ナノ結晶を配向させることで電気伝導性向上が期待できるのである。高分子の配向制御は、成膜時の磁場や電場の印加、また固体膜の延伸などの力学的方法によって行われている。本研究では、成膜時の強磁場印加により分子反磁性やその異方性から生じる磁気トルクや、膜の析出方向の制御による自己組織化の促進を利用した PEDOT ナノ結晶の配向制御手法の確立を目指している^{14,15)}。

2. 1 磁場中成膜による配向膜作製

本研究ではキャスト膜の成膜時に磁場環境の導入を試みた。磁場中における薄膜の作製は、PEDOT/PSS 水分散液を Si 基板に滴下し、強磁場超伝導材料研究センターに設置の直径 100mm の室温ボアを持つ 10T ヘリウムフリー超伝導マグネット中にて、加熱乾燥することによって磁場中成膜を行った。成膜は超伝導磁石の中心および最大磁気力が発生する磁場勾配中で行い磁場印加方向は膜面に垂直方向である。磁場中成膜による配向膜の結果については、発表論文の[3],[4]を参照いただきたい。

2. 2 一方向性エッジキャスト法による配向膜作製

有機半導体単結晶薄膜の作製手法として用いられているエッジキャスト法を改良し、膜の析出方向を制御することにより配向制御を試みた PEDOT/PSS 膜試料について紹介する。成膜手法の概略を図 3 に示す。水

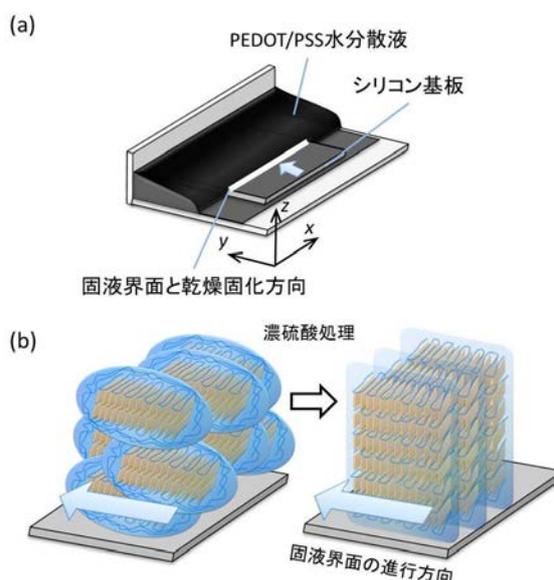


図 3 (a) エッジキャスト法による PEDOT/PSS 配向膜作製方法の模式図。(b) PEDOT ナノ結晶の配向と濃硫酸処理による構造変化の概念図。発表論文[5]より

分散液を表面張力により保持する「壁」を取り付けたスライドガラス上にシリコン単結晶基板を設置し、その上に PEDOT/PSS 水分散液を滴下する。表面張力により水分散液量に勾配が生じ、ホットプレート上で加熱乾燥させると、水分散液の厚さが薄い方から厚い方に固液界面が一方方向(y 方向)に進み固体膜が得られる。膜試料は、原料として Heraeus 社製 PEDOT/PSS 水分散液(PH1000)³⁾に質量比 3%のエチレングリコールを添加したものをを用いている。また、同条件で作製した試料を濃硫酸に 30 分間浸し、強酸液浸処理の有無による構造変化の比較も同時に行った。構造解析は SPring-8 のビームライン BL40B2 で透過型の WAXD および GIWAXD を実施した。WAXD では波長 0.1 nm, カメラ長 280 mm とし, GIWAXD では波長 0.08 nm, カメラ長 270 mm とした。エックス線回折実験の測定結果は、放射光の偏光による散乱強度の異方性補正, および空気散乱の強度の差し引きによる強度補正を行い解析している。

3. SPring-8 での放射光エックス線散乱実験による構造評価

SPring-8 は兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、その名称は Super Photon ring - 8 GeV に由来する(図 4(a)). 放射光とは、電子を光速に近い速度まで加速し、磁石によって進行方向を曲げた際に発生する指向性の高い電磁波である。SPring-8 では、この放射光を使用してナノテクノロジー、バイオテクノロジーやそれらの産業利用等、多岐に渡る研究が実施されている¹²⁾。我々のグループでは SPring-8 のビームライン BL40B2 を利用し、PEDOT/PSS の構造解析を行っている。

BL40B2 は生体高分子や有機高分子等の構造解析を行うために設計されたビームラインである(図 4(b)). 試料から検出器までの距離(カメラ長)が十分に長く確保でき、かつ標的の構造サイズに応じカメラ長が可変であるため、高い空間分解能と精度を持ったエックス線散乱・回折測定を実施できるのが特徴である。PEDOT/PSS 水分散液中コロイドのミセル状態などの大きな構造体を観測する場合は、小さい散乱角の観測(小角エックス線散乱, Small-Angle X-ray Scattering, SAXS), モノマー周期や、分子積層などの微小な構造を観測するためには大きな回折角の観測(広角エックス線回折, Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD)が手段として用いられる(図 4(c)). また、

膜試料表面の構造解析をする手法として、微小角入射広角エックス線回折法(Grazing-Incidence

Wide-Angle X-ray Diffraction, GIWAXD)が用いられている(図 4(d)). エックス線に対する物質の屈折率は 1 よりも小さいため、平坦な膜表面に微小な角度で入射したエックス線は、内部へ伝播せずに表面で全反射される。この全反射臨界角近傍でエックス線を入射させ、薄膜表面の構造を観測するのが GIWAXD である。この時、試料表面に対してエックス線の入射角を

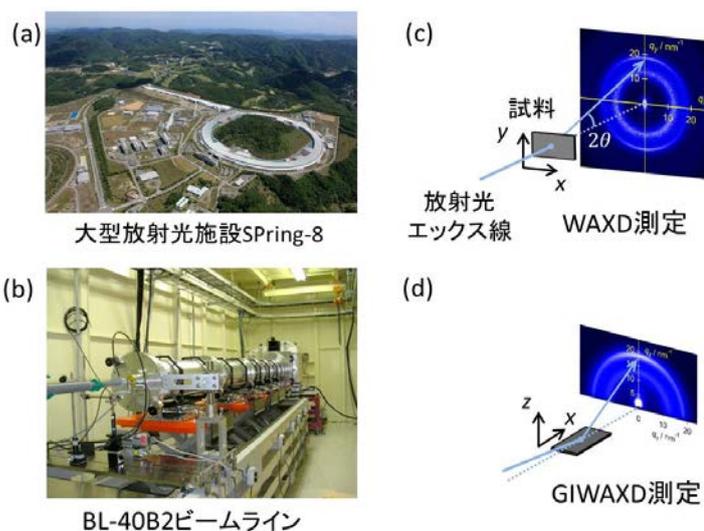


図 4 大型放射光施設(SPring-8)と WAXD,GIWAXD 測定の配置。試料の x, y, z 方向は、図 3 に示すエッジキャスト法による固体膜作製時の乾燥固化方向と対応している。

0.01° オーダーで制御する必要があり，平行性の高い放射光光源の利用が有効である．

4. エッジキャスト PEDOT/PSS 配向膜の構造評価

図 5(a)および 5(b)に，エッジキャスト法により作製した固体膜試料とその濃硫酸処理を行った試料の WAXD 実験で得られた回折パターンを示す．通常のキャスト法で作製された試料の場合は，回折パターンは等方的なリングとなるが，エッジキャスト法で作製した試料では，膜面内で異方的な回折パターンが得られた．各回折パターンの q_x , q_y 方向は，図 2 で示したエッジキャスト法における固液界面方向と乾燥過程で界面が進行する方向に対応している．図 5(c), 5(d)は， q_x , q_y 方向における回折プロファイルである．各回折プロファイルには $q = 12.5, 16.8, 18.5, 25.5 \text{ nm}^{-1}$ にピークが見られ，それぞれの回折ピークは，順に，非晶質 PSS に由来するブロードなアモルファスハロー，PEDOT 鎖の EDOT 周期に由来する 002 回折ピーク，PEDOT 鎖のパイ軌道積層に由来する 020 回折ピーク，PEDOT に配位した PSS 鎖に由来するピークとして解釈できる．ここで，散乱ベクトル q は， $4\pi/\lambda\sin\theta$ で与えられ， λ は波長， 2θ は散乱角である．非対称な PSS のアモルファスハローは，ガウシアン型 (Exponentially modified Gaussian(EMG))，その他のピークはローレンツ型関数を仮定してフィッティングし，回折プロファイルの分離を行った．その結果，PEDOT ナノ結晶に由来する 020 ピークの半値全幅からナノ結晶の結晶子サイズ D の見積もりを行ったところ，濃硫酸処理後の結晶子サイズは 2.9 nm から 3.8 nm と大きくなっている．また，非晶質 PSS ハローの強度は，PEDOT に配位した PSS 鎖由来の回折ピーク強度に比べて濃硫酸処理後に減少していることから，過剰に含まれていた非晶質 PSS は，これまでの報告⁸⁾にあるように強酸により除去されたと考えられる．実際，キャスト膜の膜厚を測定すると，約 10 μm 厚の試料が約 1 時間の濃硫酸液浸処理により約 5 μm 程度まで薄くなっている．

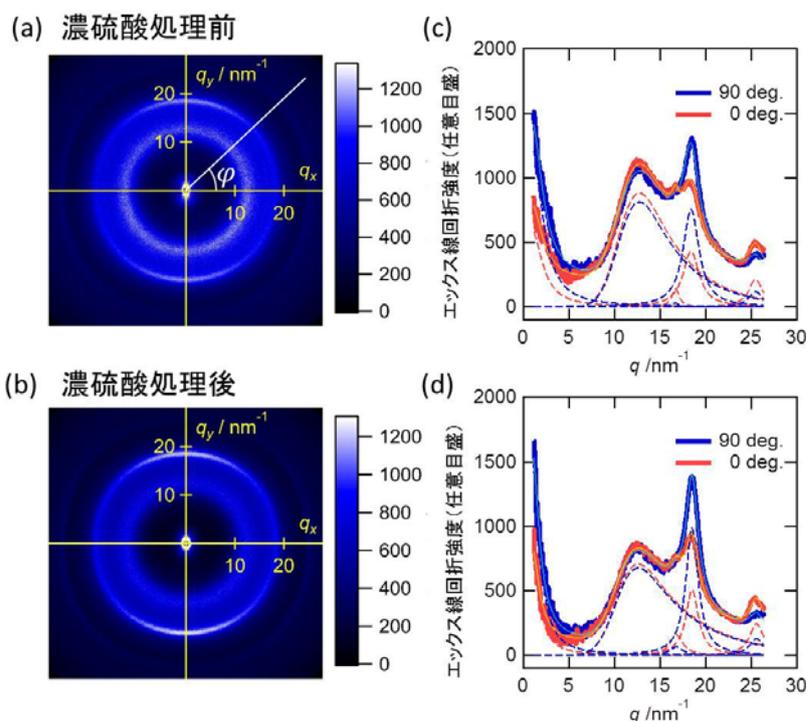


図 5 PEDOT/PSS 配向膜の WAXD パターンと q_x ($\varphi = 90 \text{ deg}$), q_y ($\varphi = 0 \text{ deg}$) 方向の回折プロファイル．(a),(c)は，濃硫酸処理前，(b),(d)は，濃硫酸処理後．

エッジキャスト法により作製した固体膜試料では、図5の回折パターンに見られるように PEDOT ナノ結晶と PSS 鎖に由来する回折ピークの強度に膜面内異方性が見られる。その一方で、非晶質 PSS ハローによる回折には異方性は観測されない。具体的には、PEDOT ナノ結晶による 020 回折ピークは q_y 方向 ($\varphi = 90 \text{ deg}$) で強度が強く、 q_x 方向 ($\varphi = 0 \text{ deg}$) で弱い。また、PEDOT 鎖方向の周期性に対応する 002 回折ピークと PEDOT に配位している PSS 鎖による回折ピーク強度は、PEDOT ナノ結晶の 020 回折ピークの強度変化と位相がちょうど 90° ずれている。これらの結果は、図3に概念的に示すように、エッジキャスト法により作製した固体膜では、一方向に乾燥固化が進むときにその固液界面に対して平行に PEDOT が並ぶようにナノ結晶が配向しており、その PEDOT 鎖と平行に PSS 鎖が配位していることを示唆している。このような高分子の配向度をエックス線構造解析から定量的に評価する指標の一つとして、ヘルマンの配向係数が用いられる¹⁶⁾。配向係数 f は、

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad \text{で与えられ、} \quad \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad \text{である。このとき } I(\varphi) \text{ は、配}$$

向を特徴づける回折ピークの φ 方向の強度を表している。この表式による評価では、 $f = 1$ のときは完全配向を、 $f = 0$ のときは完全なランダム配向であることを意味している。PEDOT ナノ結晶の 020 回折ピーク強度の膜面内異方性から配向係数を見積もったところ濃硫酸処理の前後ではほぼ同じ値の $f = 0.1$ 程度と見積もられた。この値は、延伸配向したポリエチレンテレフタレートで報告されている値 ($0.4 \sim 0.5$)¹⁷⁾ に比べて小さいが、解析方法が若干異なるため定量的な配向性の比較は今後の検討課題である。この配向性 PEDOT/PSS 固体膜に対して、配向した PEDOT 鎖と並行方向からエックス線を入射した GIWAXD 測

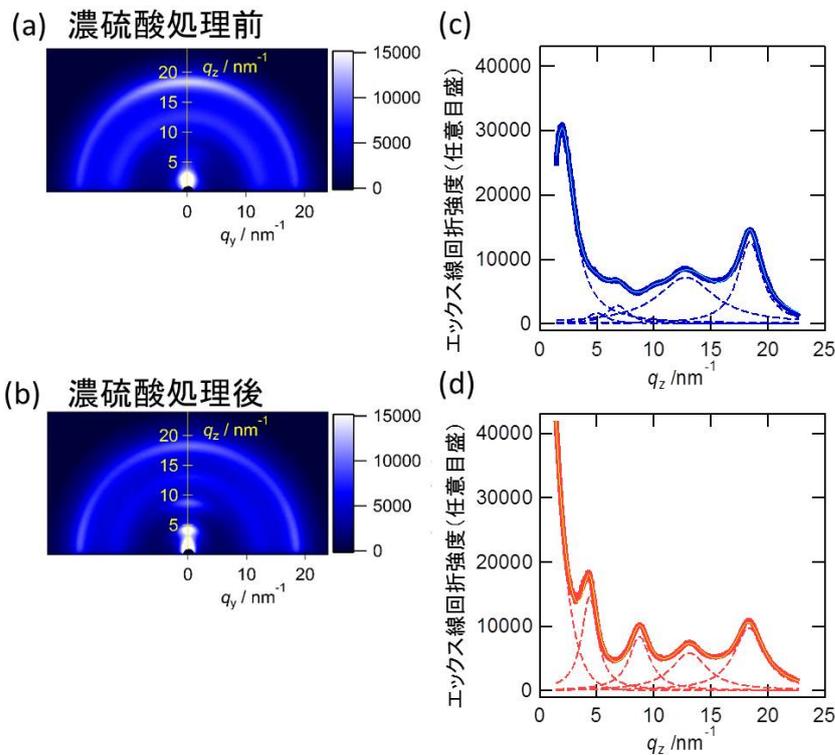


図6 PEDOT/PSS 配向膜の GIWAXD パターンと q_z 方向の回折プロファイル。(a),(c)は、濃硫酸処理前、(b),(d)は、濃硫酸処理後。

定を行った．図 6(a)および 6(b)に GIWAXD で得られた回折パターンを示す． q_y 方向の回折プロファイルは，膜面に垂直にエックス線入射した WAXD パターン(図 5 (a), 5 (b))の q_y 方向の回折プロファイルと等価である．膜に垂直方向の構造情報は，GIWAXD パターンの図 6 (c), 6 (d)に示す q_z 方向の回折プロファイルに反映されている．濃硫酸処理前は，非晶質 PSS ハローや配向していない PEDOT ナノ結晶による 020 回折ピークに加えて， $q_z = 1.9 \text{ nm}^{-1}$ に大きなピークが観測された．しかし，大きな領域で周期的な構造になっていることを示す高次のピークはほとんど観測されなかった．この結果は，約 3 nm の大きさを持つ構造体が，膜に垂直方向の周期性をある一定領域だけ保持して積み重なっていることを示している．この約 3 nm という大きさは，ちょうど PEDOT ナノ結晶のコア部を有する扁平楕円体型の PEDOT/PSS のコアシェル構造体の短軸方向の長さに相当している⁹⁾．つまり，エッジキャスト法により作製された固体膜は，コアシェル構造体が膜面内，面間の配向性を短距離的に保った集積体として形成されていることを示している．一方，濃硫酸処理後には， $q_z = 1.9 \text{ nm}^{-1}$ のピークは消失し， $q_z = 4.4, 8.8, 13.2 \text{ nm}^{-1}$ に 4.4 nm^{-1} の周期性を持つ回折ピークが出現した．この周期的なピーク構造は，膜に垂直方向に 1.44 nm の周期構造が長距離に存在することを示している．この周期性は，PEDOT と PSS が 1 層ずつ交互に積層した構造をしていることを強く示唆している．つまり，図 2 の概念図に示すように濃硫酸への液浸処理により，PEDOT の 2 層構造を持つナノ結晶を PSS1 層が取り囲むコアシェル構造体の集積から，PEDOT と PSS の交互積層構造へと大きく変化していることが明らかになった．膜に垂直方向からのエックス線入射 WAXD の結果と合わせると，配向性のある PEDOT/PSS 固体膜に対する濃硫酸処理は，膜面内配向性は変化させずに PEDOT の結晶化度の向上，過剰な PSS の除去，膜垂直方向に周期的な PEDOT と PSS の交互積層構造への変化を引き起こすことが分かった．

5. エッジキャスト PEDOT/PSS 配向膜の配向性と電気伝導特性

図 7 に，成膜時の温度を 50 から 100 °C の範囲で変化させたときのエッジキャスト配向膜における PEDOT コア部結晶子サイズ D ，配向係数 f ，そしてその時の電気抵抗率を示す．結晶子サイズは 020 ピークの線幅からシェラーの式により求めたものである．成膜時の温度は高い方が結晶子サイズ，配向係数とも大きくなるのが分かる．これは構造秩序化と配向促進されていることを示唆している．しかし 100

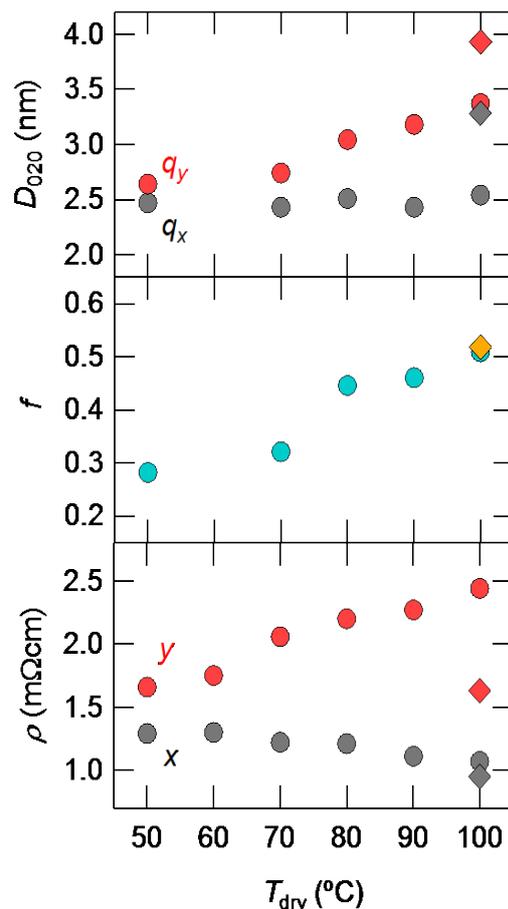


図 7 エッジキャスト PEDOT/PSS 配向膜の (a)結晶子サイズ D (nm), (b)配向係数 f , (c)電気抵抗率 ρ の成膜乾燥温度依存性．◇印は 100°C で成膜した後硫酸処理を行った結果．

0℃以上になると主成分が水である PEDOT/PSS 水分散液は沸騰してしまうためきれいな膜が作製できない。配向性が向上するにしたがって PEDOT 鎖方向の抵抗率は減少し、それに直交する方向は増加し、異方性が大きくなる。このことは PEDOT コア部の配向が進むことよりの PEDOT ナノ結晶に本質的に存在する異方的な電気伝導性が配向膜にマクロな特性として現れたことを意味している。

まとめ

本報告書では、高次構造制御を試みた PEDOT/PSS 固体膜試料における放射光エックス線を利用した固体構造評価と電気伝導性との相関について紹介した。PEDOT/PSS 固体膜の作製プロセスを工夫することで比較的容易に PEDOT ナノ結晶を配向できることが分かった。また、最近報告のある強酸処理による電気伝導性の向上には、構造変化が大きく関与していることが明らかになった。本稿では触れていないが、配向膜、およびその強酸処理膜の電気伝導性、光学特性の測定にも PEDOT ナノ結晶の配向に起因する異方性が観測されている¹⁵⁾。高電気伝導化に向けて、本質的な PEDOT の物性を明らかにし、その内在するポテンシャルをフルに引き出すためには、配向度を向上させる成膜プロセスの改良を進めるとともに、詳細な構造解析と精密な物性評価をそれぞれフィードバックしながら行っていく必要がある。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所低炭素社会基盤融合研究センターおよび JSPS 科学研究費（特別研究員奨励費 14J08108）の支援により実施されました。奥崎秀典教授（山梨大学）、西寄照和准教授（九州産業大学）、増永啓康博士、藤原明比古博士（SPring-8/JASRI）、高野琢博士（SPring-8/JASRI、現名古屋大学）には、多大なご協力、ご教示をいただきました。また、配向固体膜に関する放射光を利用したエックス線構造解析実験は、SPring-8 ビームライン BL40B2（萌芽的研究支援課題 課題番号 2013B1664, 2014A1629, 2014B1730）で行われたものです。

参考文献

- 1) 奥崎秀典, 表面科学, **32**, 653 (2011).
- 2) D. Hohnholz, H. Okuzaki, and A. G. MacDiarmid, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 51 (2005).
- 3) Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (ドイツ)
<http://www.heraeus-clevios.com/en/home/clevios-homepage.aspx>
- 4) Sigma-Aldrich Co. LLC. (アメリカ)
<http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/org-electronics/orgsolv-pedot.html>
- 5) (株)理学 (日本) <http://www.rigaku.cc/ricp/>
- 6) S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, *Synth. Met.* **153**, 5 (2005).
- 7) Y. H. Kim *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076 (2011).
- 8) N. Kim *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 2268 (2014).
- 9) T. Takano *et al.*, *Macromolecules* **45**, 3859 (2012).
- 10) 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, PEDOT 分子ナノ結晶がもたらす電気伝導性向上, 「導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線」, (2014), p.31, エヌ・ティー・エス出版
- 11) 高野琢, 増永啓康, 藤原明比古, 奥崎秀典, 佐々木孝彦, 高輝度放射光施設 SPring-8 を利用した PEDOT/PSS のエックス線構造解析, 「PEDOT の材料物性とデバイス応用」,

- (2012), p.199, サイエンス&テクノロジー出版
- 12) 大型放射光施設 SPring-8 <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- 13) E. -G. Kim and J. -L. Brédas, J. Am. Chem. Soc. **130**, 16880 (2008).
- 14) M. A. Guziak *et al.* , JPS Conf. Proc. **1**, 012051 (2014).
- 15) Y. Honma *et al.* , in preparation.
- 16) P. H. Hermans, and P. Platzek, Colloid Polym. Sci. **88**, 68 (1939).
- 17) Y. Marco, L. Chevalier, and M. Chaouche, Polymer **43**, 6569 (2002).

発表論文等

- [1] Electrical conductivity of PEDOT:PSS film prepared through organic compound addition.
M. A. Guziak, T. Nishizaki, Y. Honma, K. Watanabe and T. Sasaki.
Trans. Mat. Res. Soc. Japan **38**, 363-367 (2013).
- [2] Orientation of Conductive Polymer PEDOT:PSS Films Prepared Under Magnetic Field.
M. A. Guziak, Y. Honma, K. Hashimoto, T. Nishizaki, K. Watanabe, T. Sasaki.
JPS Conf. Proc. **1**, 012051-1-4 (2014).
- [3] Milena. A. Guziak, 高次膜構造制御による導電性高分子の高電気伝導化
(Improvement of the electrical conductivity of organic polymer film through the higher-order hierarchical structure control)
博士学位論文 (東北大学大学院工学研究科 2014 年)
- [4] PEDOT 分子ナノ結晶がもたらす電気伝導性向上
増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦
「導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線」, (2014) , p.31, エヌ・ティー・エス出版
- [5] 導電性高分子 PEDOT/PSS の電気伝導性向上を目指した階層構造制御
本間優太, 佐々木孝彦, 増永啓康, 藤原明比古
工業材料 **63**, No.4, 23-28 (2015)
- [6] Y. Honma in preparation (2015).

Improvement of the electrical conductivity of the transparent organic polymer films -investigation of the correlation between hierarchical structure and microscopic electronic structure-

T. Sasaki¹, Y. Honma^{1,2}, M.A.Guziak^{1,3}, K. Itoh¹, N. Asano^{1,2} and Y. Kato^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University

³Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University

The oriented film preparation aiming at higher electrical conductivity and the structural analysis of organic conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) are reported. The orientation control of PEDOT/PSS films is successfully achieved by a unidirectional edge-casting method developed from conventional casting ways. The structural properties of the oriented films prepared with systematic conditions including sulfuric acid treatments are investigated by wide-angle X-ray diffractions (WAXD) and grazing incident WAXD (GIWAXD) using synchrotron radiation light. In the oriented films, PEDOT chain direction of the PEDOT nanocrystals is found to be parallel to the solidification interface between the solid film and water-dispersion liquid in the course of unidirectional casting. The degrees of the orientation are improved with changing the film preparation conditions. The highest value of the orientation factor in this study becomes comparable level of the stretched polyethylene. Electrical and optical properties of the oriented films indicate the highly anisotropic features. The effect of the sulfuric acid treatment appears in the improvement of the crystallinity of the PEDOT nanocrystals accompanying with reducing the excess amount of PSS in raw dispersion liquid. In addition, the layer structure in the out-of-film direction drastically changes in spite of almost no change in the in-plane structure.