

Secondary Doping について

導電性高分子に“Secondary Doping”のコンセプトを持ち込んでのは MacDiarmid 先生 (2000 年のノーベル化学賞受賞者) である¹⁾。樟脳スルホン酸(CSA)をドーピングしたポリアニリン(PAn)は有機溶媒に溶解するが、*m*-クレゾール溶液から作製した PAn フィルムはクロロホルム溶液から作製したものに比較して 3 桁も高い電気伝導度を示す。先生はこの *m*-クレゾールの作用を Secondary Doping と名付け、通常のドーピングと次のように区別して定義されている。

“It differs from primary doping in that the changes, depending on the primary/secondary dopant combination employed, may frequently persist, possibly to a reduced extent, upon removal of the secondary dopant.”

PAn の Secondary Doping を最も良く説明しているのが図 1 である。横軸には *m*-クレゾールとクロロホルムの組成比を、縦軸には CSA-Doped-PAn 溶液の粘度を示してある。クロロホルム 100%から *m*-クレゾール 100%まで変化させると、溶液粘度は *m*-クレゾールの量が増えるに従い急激に増加している。クロロホルム 100%では溶媒と CSA-Doped-PAn との相溶性が悪く PAn の分子鎖は糸毬状 (“Coil”) をしており、溶液粘度は低くなる。一方、PAn との相溶性の良好な *m*-クレゾールの量が増えるに従って分子鎖はより伸びた “Extended Coil” 状になり、それに伴い溶液粘度も増大してくる。溶液からスピンコート法などにより作製して得られる PAn フィルムでも分子鎖は溶液状態の高次構造を保持すると考えられる。確かに、*m*-クレゾール溶液から作製したフィルムは溶液状態の “Extended Coil” 状を保持し高い結晶性を持つことが X 線回折で確認された。結晶性の高いことはキャリアの移動度が高くなると考えられる。また、UV-VIS スペクトルからは非局在化したキャリア数の多いことも示され、*m*-クレゾールから作製したフィルムが高い電気伝導度 (176 S/cm) を示すことが理解できる。一方、クロロホルム溶液から作製した PAn フィルムは結晶性が低く、非局在化したキャリア数も少なく、従って電気伝導度も 0.2 S/cm と低くなる。

この結果は結晶性と電気伝導度が密接に関係していることを示しており、導電性高分子の高導電化のための指針の一つとなるものではあるが、ここで注意しなければならないのは分子量の影響である。この研究では同一の分子量の PAn を用いているので、結晶性と電気伝導度 (あるいはキャリア移動度) に明確な相関が認められたが、分子量が異なる場合には電気伝導度に対する分子量の影響も考慮する必要がある。

ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を例として取り上げ分子量が移動度に及ぼす影響について考える。図 2 は分子量は低い結晶性の高いもの (a) と分子量は高い結晶性が低いもののモルフォロジーを示したものである²⁾。(b) では結晶領域を結ぶ分子 (赤字) が存在するのに対して、(a) は高い結晶性を持った結晶領域 (黄色) が相互に独立して存在し、これらの結晶領域間を結ぶ分子鎖は存在しないため、キャリアは結晶領域間をホッピングす

るのに大きなエネルギーが必要となり、移動度は低くなる。一方、(b)では結晶領域間を繋ぐ分子鎖の存在によりキャリア移動が容易になり、移動度は高くなると考えられる。さらに、この結晶領域間を繋ぐ分子鎖が“Extended Coil” 状であればより移動度は向上すると考えられる。ただし、この議論は分子量が低くかつ平面性が良好な PEDOT 系には適用できない。

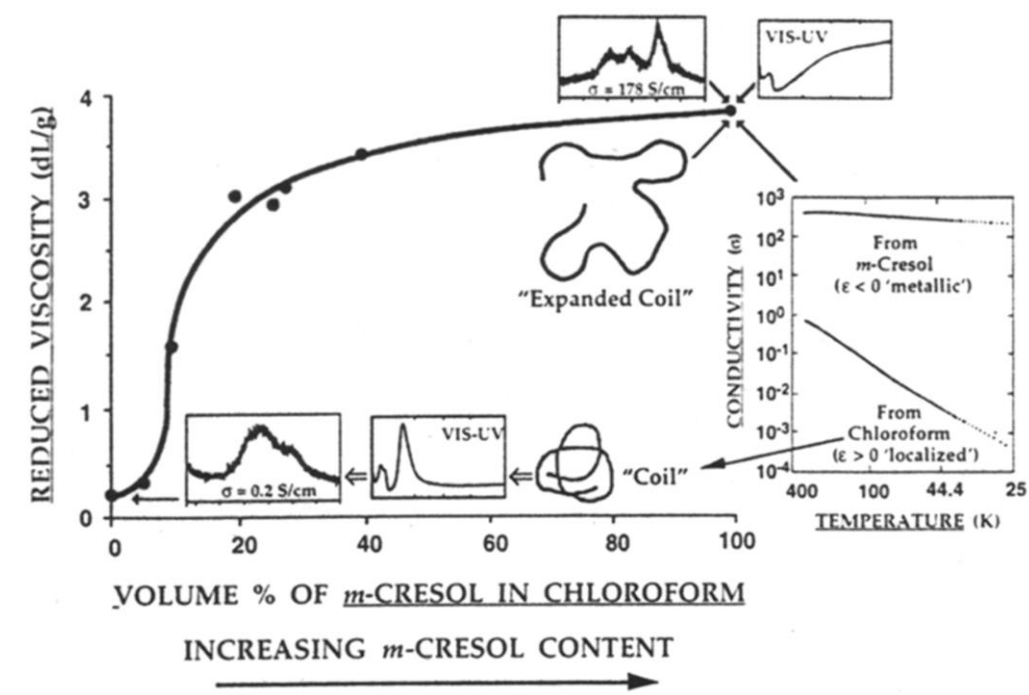


図1 PAnのSecondary Dopingを説明する概念図

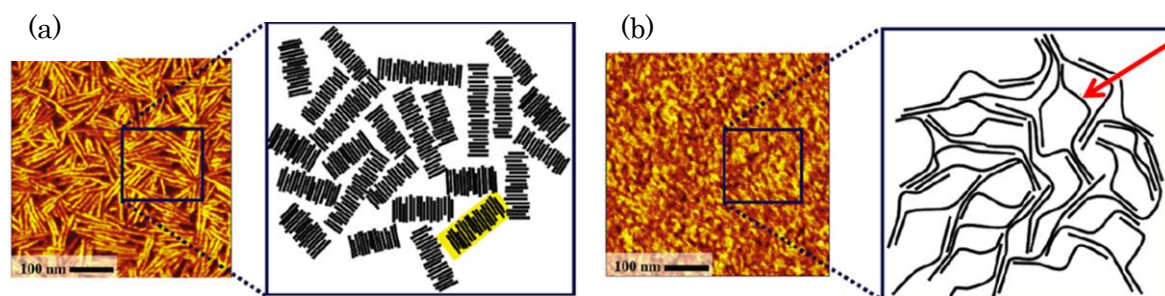


図2 P3HTの形態：(a) 低分子量、高結晶性、(b) 高分子量、低結晶性

<文献>

- ¹⁾ G. MacDiarmid et al., *Synth. Met.*, 1994, **65**, 103
- ²⁾ R. J. Kline et al., *Macromolecules*, 2005, **38**, 3312