

導電性高分子の導電機構（Ⅱ）：タイ分子の役割

結晶性の導電性高分子（ π 共役系高分子）の構造は大別すると（i）金属的電気伝導度を示す結晶相、（ii）アモルファス相および（iii）準結晶相（結晶相とは言えないまでもある程度の結晶を保持しており、微結晶あるいはパラクリスタルとも呼ばれる）からなる(Figure 1)。従来から、移動度を向上させるには、結晶性をできるだけ上げることが望ましいと考えられ、このコンセプトに基づいて多くの研究がなされてきた。

しかし、Noriega 等¹⁾はこの考え方に対し、準結晶相とこれらの準結晶相を貫通するタイ分子が存在すれば十分に高い移動度のものが得られると主張している。即ち、移動度の向上には必ずしも結晶性を上げる必要は無いということである。過去に報告された多くの結晶性導電性高分子に関し、導電性高分子の重合度とパラクリスタリニティー(g)との関係 (Figure 3 の a)および重合度が FET 移動度（以下「移動度」という）に及ぼす影響 (Figure 3 の b) を整理して、この結論に到達している。なお、 g は下式で表され、 g 値が大きい程結晶の揺らぎが大きいとされる。

$$g = \sqrt{\frac{\Delta_q}{2\pi q_0}}$$

ここで、 Δ_q はX線回折のピーク位置 q_0 での半価幅を表す。

Figure 3 の a では、導電性高分子の重合度と共に g 値は増大するが、重合度が 100～200 付近ではほぼ頭打ちとなり、それ以上では g 値は大きく変化しない。一方、同図の b も同じ傾向を示し、重合度と共に移動度は増大するが、やはり重合度が 100～200 で付近で頭打ちとなる。即ち、重合度がある程度以上であれば、 g 値が大きく準結晶相が多

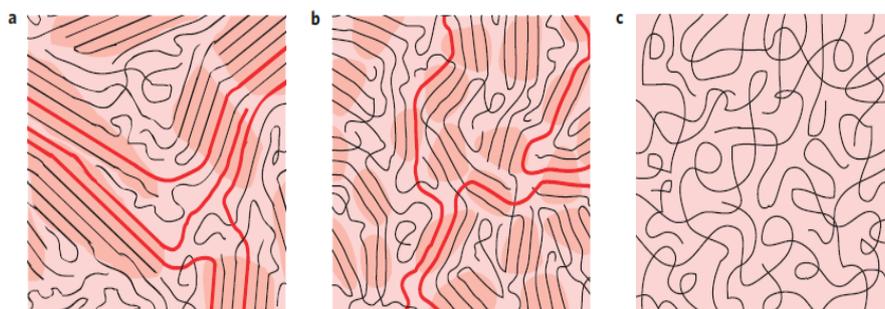


Figure 1 | Microstructure of conjugated polymer films. a-c, Schematics of the microstructure of a semicrystalline polymer film, for example P3HT (a), disordered aggregates (b) and a completely amorphous film (c). Note the coexistence of ordered (darker shadowed areas) and spaghetti-like amorphous regions. This microstructure is similar to the concept of fringed micelles. If the molecular weight is high enough and there is a large enough density of ordered material, long polymer chains (highlighted in red) can connect ordered regions without a significant loss of conjugation, greatly improving charge transport.

いほど移動度が大きくなる。従って、高移動度の導電性高分子を得るには、Figure 1 のく b に示すように、数多く存在する微結晶を貫通する高分子量の導電性高分子（図で赤字で示した曲線）、いわゆるタイ分子が存在すれば良いことになり、このタイ分子が丁度高速道路のような役割を果たしてキャリアが移動する。

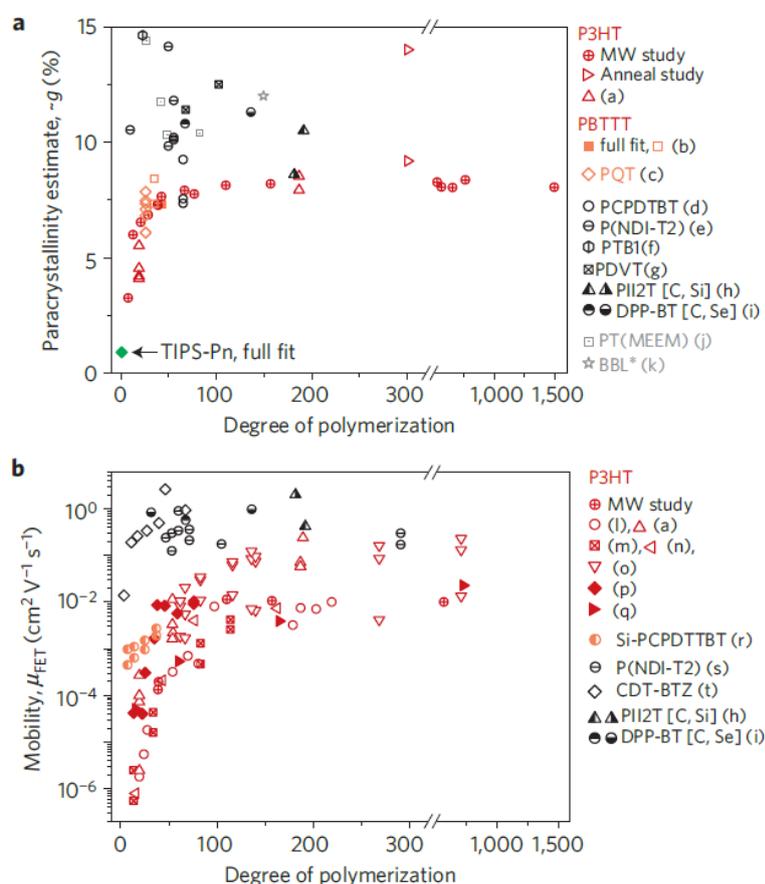


Figure 3 Chain length effects on paracrystallinity and charge transport. a, The π -stacking paracrystallinity in films of polymeric semiconductors of different molecular weight (MW), plotted as a function of degree of polymerization. b, Mobility as a function of molecular weight for a variety of semiconducting polymers.

この考えを理論面からサポートしたのが Gu 等²⁾の報告である。ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンのタイ分子生成に用いられる Huang-Brown の考えをポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)に適用し、理論式から求めたタイ分子の含量と実験から得られた移動度の関係を示したのが次ページの Figure 2 である。図中での P3HT_x/y は低分子量 P3HT (平均分子量 : x kg/mol) と高分子量 P3HT (平均分子量 : y kg/mol)とのブレンド物であることを示している。横軸のタイ分子含量 (f_{TC}) はブレンド

組成を変化させた場合に生成するタイ分子の量を理論式から求めた数値で、縦軸の移動度は該当ブレンド物を用いて作製した FET の移動度（実験値）である。この図から、高いキャリア移動には最小限 10^{-3} のタイ分子が存在する必要があると結論される。

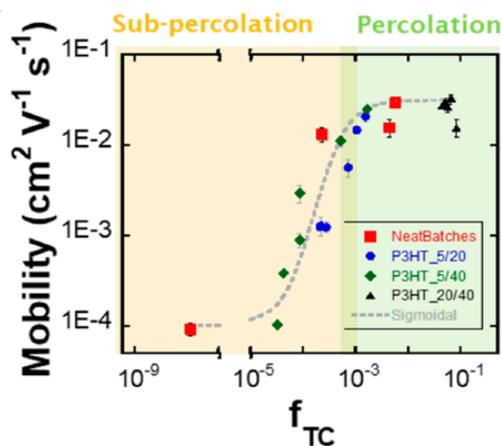


Figure 2. Field-effect mobility of transistors comprising P3HT blends as a function of the tie-chain fraction f_{TC} .

Zhao 等³⁾は、共役系が切断された DPP-C3 ($M_n \approx 19.7$ kDa) に高分子量の完全共役系 DPP-C0 ($M_n \approx 30.7$ kDa) を 1 wt% 添加するだけで、移動度が 0.05 から 1.14 S/cm² と大幅に上昇することを見出している (Figure 5)。移動度が向上する要因としては次の 3 種類の機構が考えられる。

- (1) DPP-C0 の添加により、DPP-C3 の結晶性が向上して移動度が上昇した。
- (2) DPP-C0 と DPP-C3 の相分離が起こり、完全共役系で移動度の高い DPP-C0 がキャリアの移動方向に連続相を形成し移動度が向上した。
- (3) 添加した高分子量で高移動度の DPP-C0 が DPP-C3 の微結晶領域をつなぐタイ分子として作用し、移動度が向上した。

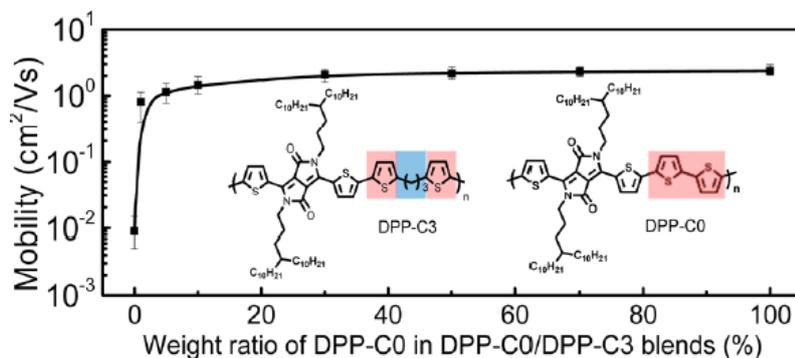
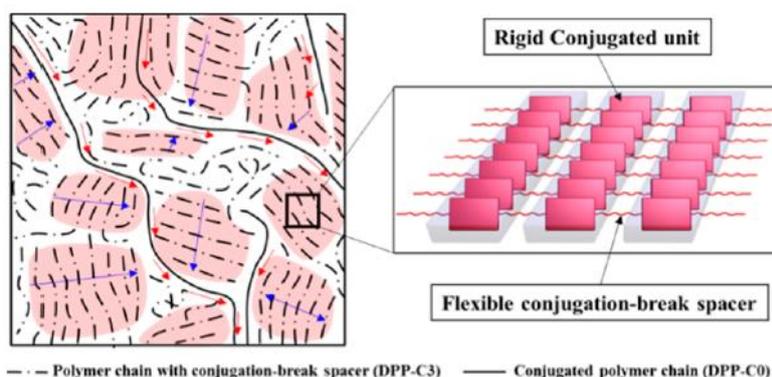


Figure 5. Charge carrier mobility as a function of DPP-C0 weight ratio in the DPP-C0/DPP-C3 blends.

これらの 3 つの可能性について解析的に分析し、(3)のタイ分子の生成による移動度の向上と結論付けている。

DPP-C0 の添加によるモロフォロジーの変化は小さくまた、結晶性も 30%低下していること等から、(1)の可能性はこのスキームは除外される。また、DPP-C0 の添加量を 5, 10, 30, 50, 70 wt % と増加すると、2次元ラメラ構造から一次元フィブリル構造に変化しさらに、明確な相分離は認められないことより(2)のスキームの可能性も除外される。

一方、(3)の可能性に関しては、次のような追加の実験により確認している。チオフェン共役が長鎖アルキル基（炭素数：20）で切断された DPP-C20 に対する DPP-C0 の添加が移動度に及ぼす効果を調べた。DPP-C0 の添加量が 3 wt% では移動度は 10^{-5} S/cm² と低く、この値は DPP-C3 に DPP-C0 を 1 wt% 添加した時の値より約 5 桁も低く、同じ値を得るには DPP-C0 を 70 wt% も添加する必要がある。このことは、DPP-C0 の 1 wt% の添加では、DPP-C0 単独でキャリア伝導に必要なネットワークを形成していないこと示している。即ち、DPP-C0 がタイ分子として機能していることになり、導電機構として Figure 8. を提案している。



文 献

- 1) R. Noriega et al., A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers, *Nature Materials* 2013, 12, 1038
- 2) K. Gu et al., Assessing the Huang–Brown Description of Tie Chains for Charge Transport in Conjugated Polymers, *ACS Macro Lett.*, 2018, 7, 1333
- 3) Y. Zhao et al., Complementary Semiconducting Polymer Blends for Efficient Charge Transport, *Chem. Mater.* 2015, 27, 7164