

はじめに

ここ数年の間にアニオン交換ドーピング (Column50 で紹介) やダブルドーピング (Column51 で紹介) など、導電性ポリマー (CP) のドーピングに関する新しいコンセプトの提案が相次いでいる。本コラムではアクセプター性の CP とドナー性の CP 間で電子移動が起こり高導電になるという Xu らのコンセプト¹⁾を紹介する。既に低分子有機化合物であるアクセプター性の TCNQ とドナー性の TTF とを貼り合わせるにより界面での電気伝導度が向上することは知られているが²⁾、ポリマー間での同じような現象が起こるとする報告は無かった。Xu らはこのコンセプトを 2 種ポリマーのブレンドにも発展させ、高い電気伝導度を示す D-A バルクヘテロジャンクション (BHJ) が形成されることを見出している。本コラムではこの Xu らの革新的なコンセプトを紹介する。

1. ドナー性 CP とアクセプター性 CP との接触界面の特性

高い電子親和力 (4.15 eV) を持った BBL と低いイオン化エネルギー (4.43 eV) の P(g42T-T) または P(g42T-TT) 共重合体との組み合わせで、BBL フィルム上にスピコーティング法でドナーポリマーを塗布して作製して接触界面の電気特性を測定している。ここで用いたドナー性 CP はいずれもオリゴエチレングリコールの側鎖を持つもので、溶媒への溶解性、結晶性、熱安定性などが優れている。なお、溶媒はお互いノポリマーが溶け合わないものを使用している。得られた電気特性は以下の通りである。用いたポリマー化学構造式は図 1 を参照のこと。

- (1) 両者の界面には電子移動により $10^{13}/\text{cm}^2$ のオーダーの電子とホールがそれぞれ発生し、電子移動の起こる厚みを考慮して、電子移動に伴う電気伝導度は 2 S/cm と推定している (図 2)。
- (2) 界面で電子移動が起こっていることは真空準位の大幅な移動、UPS と EPR の測定結果から確認している。
- (3) 2 層フィルムの界面のゼーベック係数の測定値がマイナスであることより、界面でのキャリアのメインはホールではなく電子であることが分かる。
- (4) Kinetic Monte Carlo (kMC) モデルを用いての計算結果も上記の実験結果を支持している。

2. D-A BHJ の結果

BBL と P(g42T-T) の共通溶媒に溶解してえられたブレンド物の電気特性測定から、以下の結論を得ている。

- (1) ブレンド物は D-A BHJ を形成し、2 種ポリマーを貼り合わせた界面と同様な電気的特性を示す。また、生成したホールと電子の数は同数である。
- (2) D-A BHJ は外部ドーパント無しで顕著な電気伝導度の向上を示す (図 3)。BBL:P(g42T-T) の 1:1 (重量) が最も高い電気伝導 $0.23 \pm 0.02 \text{ S/cm}$ を示す。この値はポリマー固有の電気伝導

度の4桁から5桁高い。ゼーベック係数は90 wt% BBLの時に $-430 \mu\text{V/K}$ で3.3 wt% BBLの時に $80 \mu\text{V/K}$ になり、BBLの濃度が低いときのみ $\text{P}(\text{g}_4\text{2T-T})$ のポーラロンが導電キャリアのメインとなる(図4)。

(3) D-A BHJの熱電変化素子としてのパワーファクター(PF)はBBL含量が70wt%の時に最大値 $2.2 \pm 0.2 \mu\text{W/mK}^2$ をとる。この値は溶液法で得られるn型ポリマーの最高値である(図3)。

(4) D-A BHJは単独ポリマーより熱安定性が優れている(図4)。BBL: $\text{P}(\text{g}_4\text{2T-T})$ (1:1) ブレンドは窒素雰囲気下 $200^\circ\text{C} - 20 \text{h}$ の熱処理後の電気伝導度も低下は処理前に比較して1桁以下であるのに対して、TDAEをドーブしたBBLの電気伝導度低下は4桁以上である。F4TCNQをドーブした $\text{P}(\text{g}_4\text{2T-T})$ は 200°C では4時間後には大幅に電気伝導度が低下するが、これはドーパントであるF4TCNQの昇華による。

(5) BBL: $\text{P}(\text{g}_4\text{2T-T})$ (1:1) ブレンドは仕事関数が5.1 eV (PEDOT:PSS) から2.8 eV (Ca/Al)までの各種電極とのコンタクトはオーミックであり、薄膜太陽電池や有機ELなどの効率向上に有益である。例えば、BBLと $\text{P}(\text{g}_4\text{2T-T})$ のブレンドBHJを塗布したITO電極を有する逆相OLEDはD-A BHJを塗布しなかったものと比較して高い輝度と外部量子効率を示す。

あとがき

低分子の有機化合物であるTTFとTCNQでの組み合わせにより界面での電子移動がおこることが既に知られているにしても、ポリマー同士でも同じ現象が起こることを見出さらに、この現象をポリマーブレンドにまで拡張した慧眼には脱帽である。このポリマーブレンドがお互いに相溶で均一相を形成しているのかあるいは、不溶で海-島構造あるいは共連続相を形成しているのか、さらには、これらのマイクロ構造と電気特性との関連など興味をそそられる。また、この現象を利用して導電性ポリマーの新しい分野の展開が期待できる。

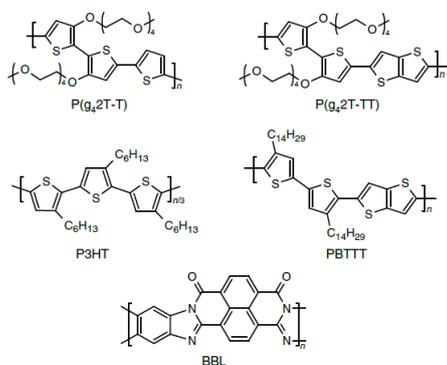


図1 導電性ポリマーの化学構造式

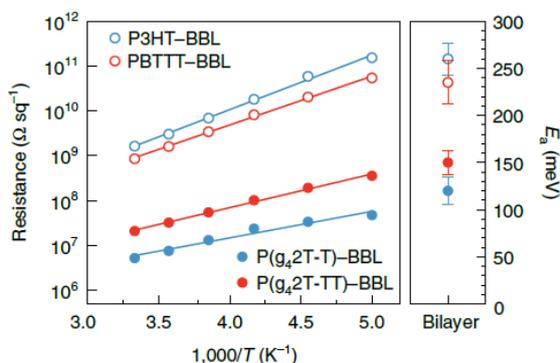


図2 D-A 接合面の抵抗値の温度依存性と活性化エネルギー

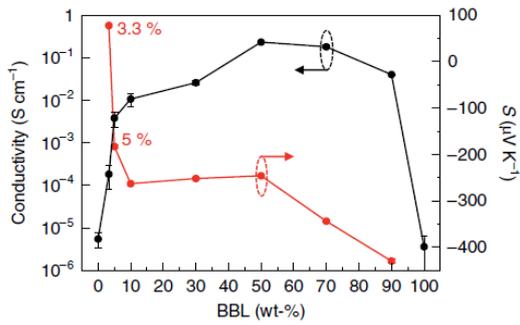


図3 BBL-P(g₄2T-T)ブレンド膜のBBL添加量と電気伝導度及びゼーベック係数の関係

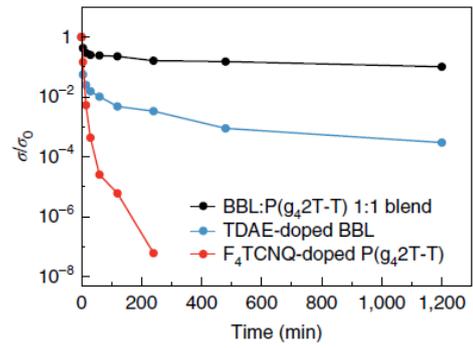


図4 窒素雰囲気下200°Cでのアニール時間が電気伝導度を与える影響

文献

- 1) K. Xu et al., *Nat. Mater.*, 2020, 19, 738
- 2) H. Alves et al., *Nat. Mater.*, 2008, 7, 574

以上

(HPのトップへ:<http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>)