

導電性高分子(CP)への高分子量成分の添加により結晶領域間を結ぶタイ分子の数が増え、移動度がアップすることは Column38 & 46 で紹介した。また、分子量の増加と共に移動度は向上するものの、最適値が存在しその値を超えると逆に移動度は低下する。これは、高分子量成分の分子鎖のホールディングや絡み合により結晶性が低下するためである。一方、高分子量 CP への低分子量成分の添加効果について検討している文献は少ない。本 Column では n-型 CP の一種であるナフタレンジイミド骨格を持った n-型 CP (PNDIs)に低分子量成分を添加量することにより移動度が向上するとしている Kim ら(D. kim et al., *Macromolecules* 2022, 55, 9039)の研究について紹介する。Kim らは図 1 に示す幾つかの PNDIs の誘導体について検討しているが、本 Column ではナフタレンジイミド及びジチオフェンをそれぞれアクセプター及びドナーとするドナー・アクセプター型共重合体(D-A 共重合体)である P(NDI-T2)についての検討結果を紹介する。P(NDI-T2)は $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と比較的高い移動度を持ちまた、空気中での安定性も良好なことから多くの検討がなされ、構造と電気的性質との関係の解明も進んでいる。

しかし、分子量分布とマイクロ構造及び電気的性質との関連についての検討は限定されたものであった。例えば、 M_n が 60 \sim 80kg/mol を境に光・電気物性及び機械的性質が大きく変化するとする報告がある。この値(M_c)より分子量が低い場合には延伸した分子鎖によって結晶領域が形成されるが一方、 M_c より M_n が大きいと結晶領域を結ぶタイ分子の数は増加するものの、非晶領域が増大し結晶性は低くなり、電子移動度も低下すると解釈されている。Kim らは高分子量 P(NDI-T2) ($M_n=158 \text{ kg/mol}$)に低分子量ポリマー ($M_n=23 \text{ kg/mol}$)を 3 \sim 10%添加することにより電子移動度(μ)が約 1.5 倍向上することを見出し、高分子量 P(NDI-T2)に低分子量成分を添加したブレンド物の電気的性質を測定し、それぞれの分子量成分がマイクロ構造及び電子移動度に及ぼす影響について考察している。測定結果を Table1 に示した。

- (1) 適量の低分子量を添加したブレンド物の方が T_m が高かつ ΔH_m も大きいことより、ブレンド物の結晶領域の質(分子鎖の規則性?)が向上して移動度を高めていることが分かる。
- (3) OFET の Subthreshold Swing (S_s)はトラップ状態の数(N_t)とその深さを反映する。 S_s 測定から低分子量成分の添加により N_t が減少していることが分かる。しかし、多量の低分子量成分の添加では逆にチャンネル間のトラップ数が増加する。
- (4) ブレンド物のエネルギー的な規則性を UV-vis-NIR スペクトル吸収により測定した。Urbach Energy (E_U)として知られているスペクトルの裾の幅は HOMO あるいは LUMO 準位の近くのミッドギャップトラップの数に関連している。低分子量成分を 3-10%添加したブレンドでは E_U 値が小さく、低分子量成分の添加によりポリマー膜中でのエネルギー的な不規則性が大幅に低下していることが分かる。
- (5)

種々の温度での OFET の I-V を測定し、Multiple-Trap-and-Release(MTR)モデルを適用して P(NDI-T2)ブレンド物のキャリア伝導について詳細に検討し、適量の低分子量成分を添加したブレンド物におけるエネルギーの不規則性の程度は低いという結果を得ている。なお、MTR モデルとは”キャリアはバンド内に形成されるトラップ準位に落ち込むが、熱的に伝導するバンド(電子なら伝導帯、正孔なら価電子帯)へと再び励起されて輸送されるというモデル(久保ら、表面科学 2011, 32, 27)”である。

以上の結果より、高分子量 P(NDI-T2)への低分子量成分の添加による電子移動度の向上のモデルとして図 2 を提案している。

- (1) 低分子量成分を添加していない高分子量 P(NDI-T2)では、結晶領域間を結ぶタイ分子が存在するものの、長い分子鎖のホールディングや凝集が起り、結晶領域内及び結晶領域間に多くの欠陥を持ち移動度が上がらない(図 2 の右端のモデル)。
- (2) 低分子量成分だけの場合には、結晶サイズは大きいものの、結晶領域間を結ぶタイ分子が存在しないか少ないため移動度が低くなる(図 2 の左端のモデル)。
- (3) 高分子量 P(NDI-T2)に適量の低分子量成分を添加した場合、溶媒が蒸発するに従い、高分子量成分が凝集した領域を再構築し、結晶領域内の規則性をさらに高めることになる。最適な量の低分子量成分の添加は結晶領域の質を高めかつその領域を拡大させる。さらに、電子的な欠陥を減少させ、エネルギー的な不規則性を低下させる(図 2 の真ん中のモデル)。

Kim らの考察は結晶性 CP の電氣的性質に分子量分布が重要な役割をしていることを示している。この議論が PNDIs に限らず他の CP へ可能かどうかは今後の検討に待たなければならないが、その可能性は非常に高いように思える。CP の高移動度化に大きく貢献するものと期待される。

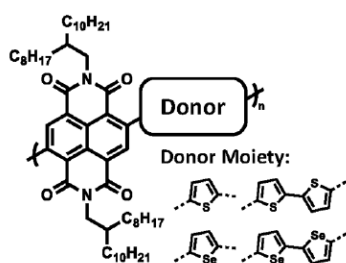


図 1 P(NDI-T2)及び誘導体の化学構造式

Table 1. Parameters of P(NDI-T2) Blends with Different Ratios of Low- ($M_n = 23 \text{ kg mol}^{-1}$) to High-MW Batch ($M_n = 158 \text{ kg mol}^{-1}$)

f_{low}^a (%)	T_m^b (°C)	ΔH_m^b (J g $^{-1}$)	μ_e^c (cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$)	V_{th}^c (V)	S_s^d (V dec $^{-1}$)	N_{it}^d (10^{11} eV $^{-1}$ cm $^{-2}$)	E_U^e (meV)
0	315	7.6	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	1.6 ± 0.6	1.61 ± 0.05	4.9 ± 0.2	85.7
3	312	8.6	$(2.4 \pm 0.6) \times 10^{-1}$	5.2 ± 1.7	1.44 ± 0.08	4.4 ± 0.3	69.5
10	313	8.7	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	4.9 ± 1.6	1.36 ± 0.05	4.1 ± 0.2	71.9
30	321	6.7	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	3.9 ± 1.1	1.56 ± 0.07	4.8 ± 0.2	88.6
100	295	5.5	$(8.4 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	5.6 ± 1.5	2.27 ± 0.06	7.0 ± 0.2	124.3

^aWeight ratio of the low-MW batch in P(NDI-T2) blends (expressed as a percentage). ^bDetermined from the DSC curve (second heating cycle).

^cAverage value of at least seven OFETs operating in the saturation region. ^dAverage value of four to eight OFETs operating in the linear region.

^eCalculated from the UV-vis-NIR absorption spectrum.

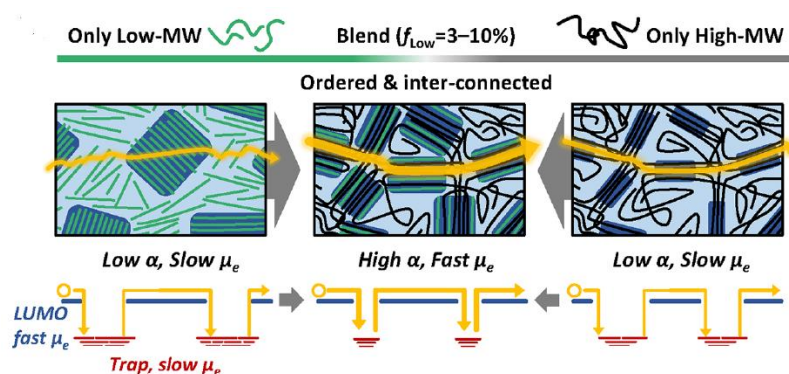


図2 高分子量バッチに少量の低分子量成分の添加により電子移動度が向上する機構のモデル

以上

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