

Zhong ら (Y. Zhong et al., *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2202075) は延伸 regio-regular (rr)P3HT への Magic Blue(MB)のドーピングにより、ドーパントである SbCl_6^- が選択的にアモルファス領域にドーピングしかつ、3,000 S/cm と高い電気伝導度を示すことを報告している。また、MB 以外の電子親和力(EA)の異なるドーパン 4 種との比較により、ドーパントの EA によって電気伝導度及びドーピング領域が異なることも見出した。今まで、結晶性導電性高分子においてはドーパント種が決まればドーピング領域は一義的に決まると考えられていたが、本報告はこの考えが間違っていることを示している。以下に本論文の要旨を紹介する。

試料として用いた P3HT は市販の rrP3HT で、フィルム作成後に加熱延伸し次いで、ドーパント溶液に浸漬している。図 1 に用いたドーパント種とそれらの EA とを示した。MB は FeCl_3 と同様に大きな EA 値を示す。図 2 にはドーパントの種類と得られた最高の電気伝導度を示した。MB をドーパントとして用いた場合に 3,000 S/cm と最も高い電気伝導度を示す。図 3 にはドーパントの種類によってドーピングが起こる領域が異なってくるモデルである。得られた電気伝導度も併せて示した。

EA < 5.4 eV である F_4TCNQ 及び F_6TCNNQ をドーパントとして用いた場合、ドーピングは P3HT の結晶領域のみに起る。P3HT のアモルファス領域は結晶領域よりもより深い HOMO 準位にあり、アモルファス領域のコイル状の P3HT の分子鎖と電荷移動を起こすには EA が小さすぎるためである。より強い酸化剤である FeCl_3 及び $\text{Mo}(\text{tdf-COCF}_3)_3$ の場合は結晶領域およびアモルファス領域のいずれにもドーピングが起る。いずれのドーパントを用いた場合にも結晶領域の変化が認められている。

一方、MB のドーピングは上記のいずれとも異なり、ドーピングによる結晶構造の変化は殆ど認められない。ドーパント(SbCl_6^-)はアモルファス領域とナノ結晶の界面に存在し、ポーラロンは結晶内で非局在化する。このことにより、ポーラロンと対イオン(SbCl_6^-)の距離が長くなりクーロン相互作用が低下し、P3HT ナノ結晶内の非局在化したポーラロンの移動度が大きくなると考えられる。しかし、 SbCl_6^- の分子体積 (129 Å) を FeCl_4^- (90 Å)あるいは FeCl_2 と比較した場合、P3HT の結晶領域内への拡散の容易さに大きな影響を与えるとは考えられない。ただ、MB でドーピングした場合、ポーラロンの対イオンは SbCl_6^- であるが、tris(4-bromophenyl)amine も存在しているが確認されている。tris(4-bromophenyl)amine の大きさは 260 Å と大きいので、 SbCl_6^- と何らかの形で相互作用し P3HT のナノ結晶への拡散を抑制している可能性がある。

結晶領域を包むアモルファス領域に存在するドーパントを通して結晶領域にポーラロンを発生させるという考えは、ポーラロンから対イオンを遠ざけることになり、高移動度化の有力な手段となり得

る。また、P3HT のナノ結晶をドーパントが包み込んでいる構造は PEDOT:PSS の構造と類似している。

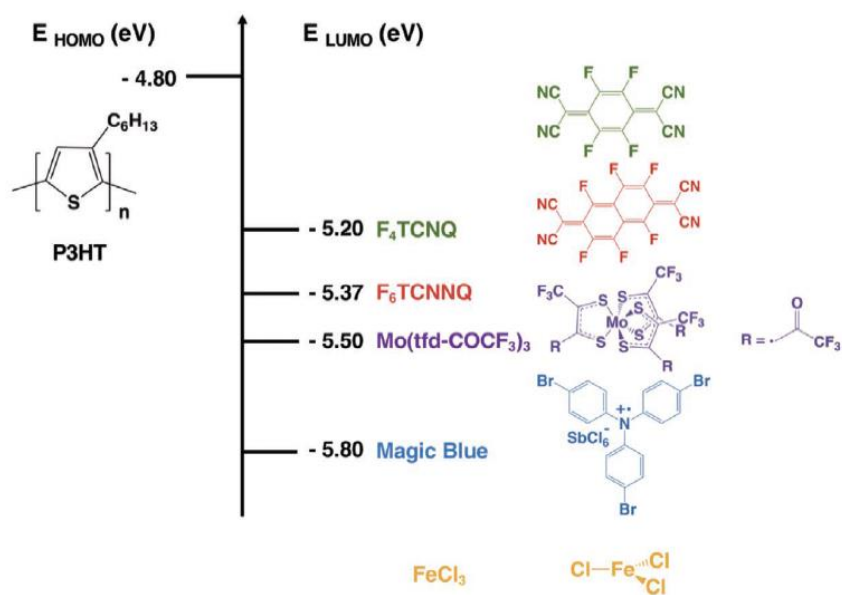


図 1 P3HT の HOMO 準位及びドーパント種の LUMO 準位

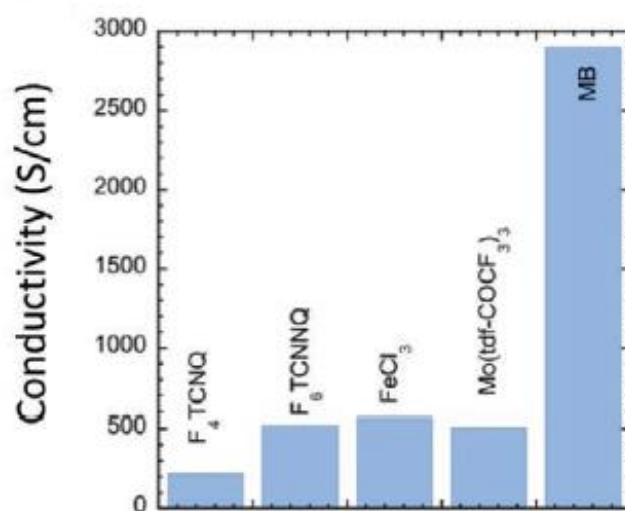


図 1 各種ドーパントを延伸 P3HT にドーブした場合に得られた最高の電気伝導度 ($\sigma_{//}$)

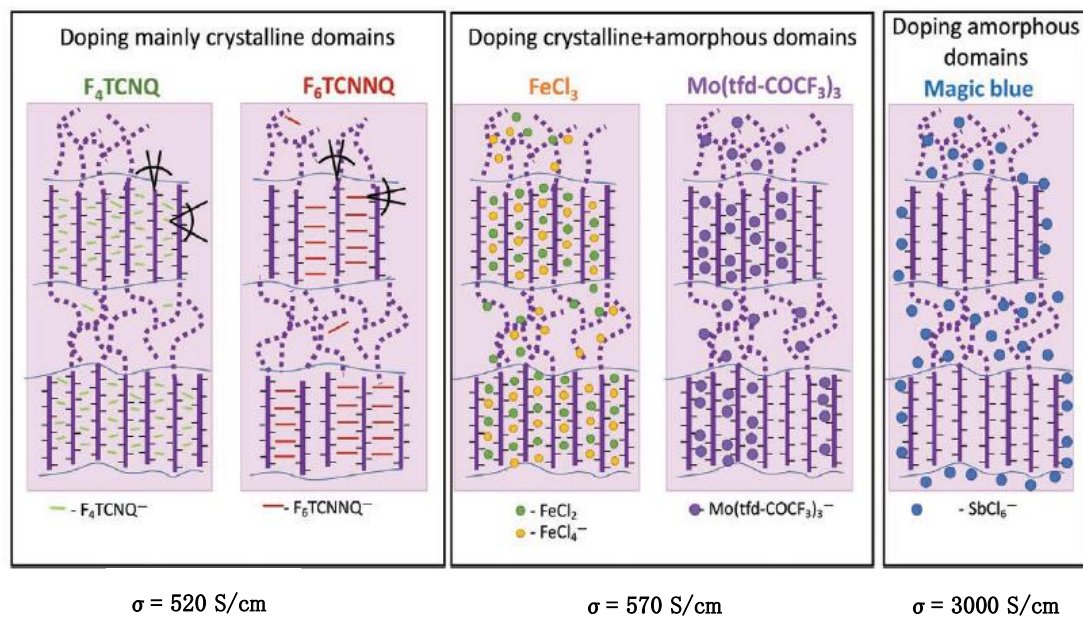


図 3 ドーパント種と P3HT のマイクロ構造との相関及び電気伝導度

以上

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