

ドーパント種が導電性高分子の電気的性質に影響を及ぼすことに関しては多くの報告がある。その場合の実験手法として、異なる種類の酸化剤を用いて酸化重合し、酸化剤の一部がドーパントとして作用するケースが多かい。しかし、この方法では用いる酸化剤の種類が得られるポリマーのモルフォロジーなどに影響を及ぼし、ドーパント種の以外の要因が含まれてくる可能性があった。その点アニオン交換ドーピング(AED)法は、ノドープのポリマーを試料として用いるので、モルフォロジーなどの高次構造の変化を最小限に抑えることが出来るので、ドーパント種がポリマーの電気的性質に及ぼす影響をみるのには適した方法である。Thomas ら (Effects of Counter-Ion Size on Delocalization of Carriers and Stability of Doped Semiconducting Polymers, *Adv. Electron. Mater.* 2020, 6, 20005959)はノドープの PBTTT にガス状の NOPF_6 をドープし次いで AED 処理を行い、イオン半径の異なるドーパント種を用いて、電気的性質に及ぼす影響を検討している。その結果、用いた PBTTT のモルフォロジーや結晶性に影響を与えることなくイオン半径の異なるドーパント種がドープした PBTTT の電気的性質及び熱的安定性について検討し、電気的性質に対する影響は小さいが熱的安定性に関しては大きな影響があることを報告している。導電性高分子の熱安定性改良の指針として有効と考えられるので、以下に要旨を紹介する。

Fig. 1 に AED の方法をまた、Fig. 2 には PBTTT の化学構造式及び用いたアニオン種とそれらのイオン半径を示した。

- (1) いずれの対イオンを用いた AED 処理によっても膜の厚み方向も含めフィルム全体に均一にドーピングが起こっている。また、分子オーダーではポリマー微結晶は AED の前後で変化はないが、個々の微結晶は対イオン半径の大きさに従って膨張する。なお、対イオンは側鎖が形成する微結晶領域に存在するので、 π - π スタック間の距離は対イオン種の影響を受けない。
- (2) AED の前後のいずれでもドーピングレベルは BF_4^- を除いて約 40 %でまた、AED の変換効率は 100%に近い。 BF_4^- を除き AED によりドープしたポリマーの電気伝導度は約 320 S/cm である。 BF_4^- はルイス酸として PF_6^- との反応あるいは加水分解などの副反応を起こし脱ドーピングが起きていると推定している。
- (3) 対イオン半径の増加は平均的なイオン-ポーラロン間の距離を増加させ、ポーラロンはより非局在化している。しかし、非局在化による電気伝導度の向上は特に認められず、電気伝導度はモルフォロジーやドメインの境界などのよりマクロな因子が支配的であると考えられる。
- (4) AED により TCB^- 及び PCF^- をドープした PBTTT は pristine の PF_6^- をドープしたものに比較して熱安定性が大幅に向上する (Fig. 3)。この熱安定性は対イオンの結合解離エネルギー

と相関がある。

以上の結果は、従来考えられていた高い電気伝導度を示すポリマーの要件である結晶性向上やポーラロン非局在化といった要因よりグレイン境界やより長距離の規則性などのメソスコピックな因子が重要であることを示している。また、ドーパしたポリマーの熱安定性に関してはドーパント種の結合解離エネルギーが大きく関与していることを示している。

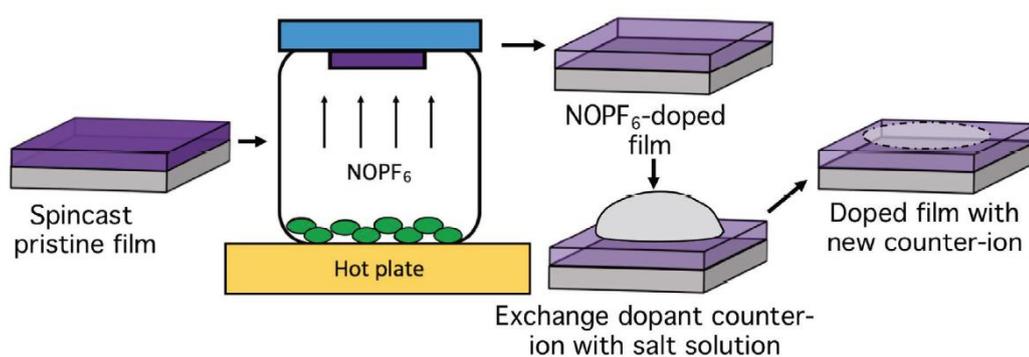


Fig. 1. Schematic of the counter-ion exchange process.

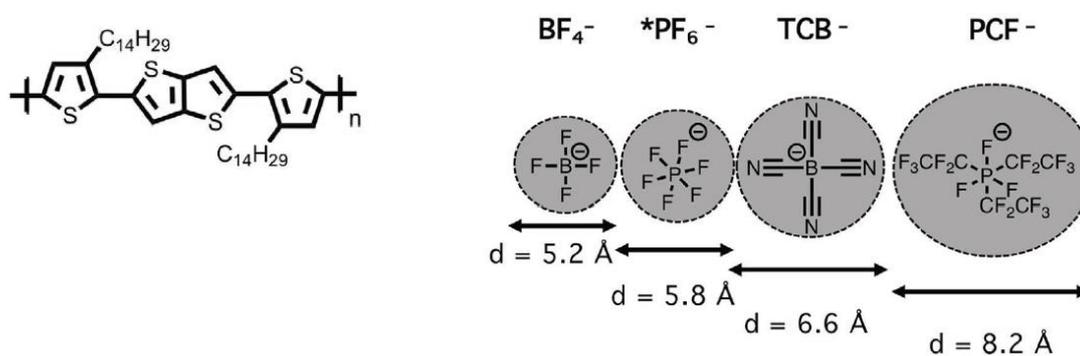


Fig. 2 (left) Chemical structures for the polymeric semiconductor and (right) dopant counter-ions used in this work. PF_6^- acts as the original dopant counter-ion from vapor doping.

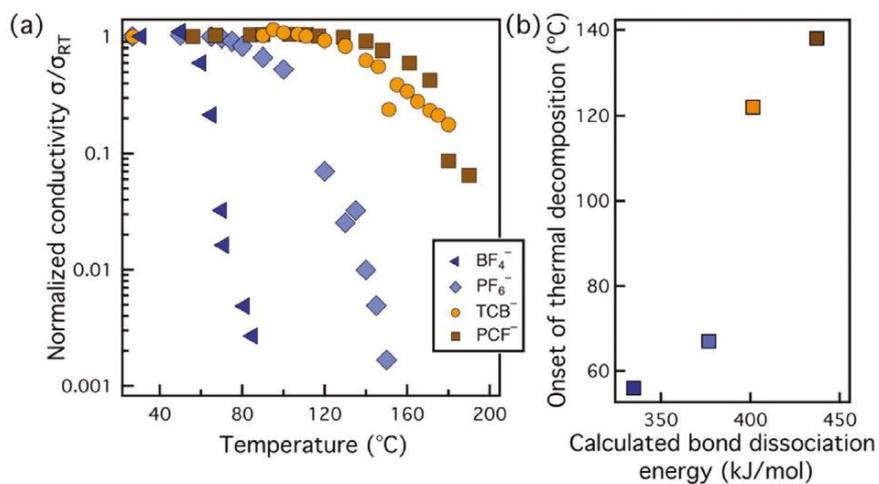


Fig. 3 a) Temperature stability of doped films. Rather than size, the bonding chemistry of the counter-ion plays a more important role in the temperature stability of doped films. b) There exists a correlation between the onset of thermal degradation of the neat ionic liquid and the onset temperature of dedoping, indicating that counter-ion chemistry is crucial for high-temperature applications.

以上

(HP のトップページへ: <http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>)