

## n-型及び p-型ともに高い電気伝導度を示す導電性高分子

2024年4月6日

熱電変換やインバーターなどの電子デバイスへの応用を考えた場合、n-型及び p-型ともに高い電気伝導度を示す導電性高分子の開発が要望されている。p-型の導電性高分子ではポリアセチレンを筆頭に PBTTT など  $10^5$  S/cm 以上の高い電気伝導度を示すことが報告されているが、n-型導電性高分子の電気伝導度は高々  $10^2$  S/cm である。これらの導電性高分子は p-型あるいは n-型のいずれかであり、p-型及び n-型の両方で高い電気伝導度を示すものは筆者の知る限りでは報告されていなかった。また一般的に、導電性高分子の電気伝導度を上げるには移動度とドーピング率の向上が必須であるが、移動度を上げるには結晶性を高くする必要がある一方、ドーパントによる結晶性の低下という“ジレンマ”がある。

Yu ら<sup>1)</sup>は図 1 に示す化学構造を持った導電性高分子 TBDOPV が上記のジレンマを解消しかつ、p-型及び n-型のいずれでも  $10^2$  S/cm 以上の高い電気伝導度を示すことを見出した。TBDOPV の構造に到達した背景には同じグループが 2021 年に発表した n-型で 60 S/cm と高い電気伝導度を示す導電性高分子の研究が基になっている<sup>2)</sup>。TBDOPV と類似の骨格を持ったポリマーに対してドーパントの種類と量を最適化することにより 60 S/cm という高い電気伝導度を得ている。この系ではドーピングによりマイクロ構造が破壊されることがなくむしろ、X線回折からはラメラ構造の発達が認められる。これらの結果も踏まえ、高導電化には高い結晶性は必ずしも必要ではなく、一定程度の層間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用の方が重要であり、層間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用は側鎖のアルキル基の高さを変えることにより制御可能となる。

これらの知見に基づいて Yu らが開発したポリマーの骨格は TBDOPV で側鎖に 3 種類の分岐した長鎖アルキル基を持ったものである(図1)。これらの 3 種類のポリマーの結晶性は高くなく(原文では“weakly crystalline polymer”と表現している)、分子性ドーパントとの相溶性を向上させて高ドーピング率を達成し高導電化に寄与している。また、ドーピング後のドーパントは側鎖のアルキル基が形成する空間に位置するので、側鎖のアルキル基の結晶化速度を制御することによりモルフォロジー制御が可能となる。すなわち、側鎖の結晶化速度は共役した主鎖の層間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用影響を与え、その制御はポリマーのキャリア輸送の最適化に重要な役割を果たしている。

Yu らは図 1 に示すアルキル鎖長の異なる 3 種類の TBOPV を比較して次の結果を得ている。

① 最も嵩高いアルキル基を持った TBDOPV-T-518 は T-118 及び T-318 に比較して層間の規則性が向上し、分子鎖間のキャリアの移動度が容易になっている(図2)。

② TBDOPV-T-518 は他の2つと比較して結晶化速度が遅く、エネルギー的な規則性が向上している。

③ TBDOPV-T-518 は、ドーパントとして N-DMBI 及び  $\text{FeCl}_3$  を用いたときにはそれぞれ 114 S/cm (n-型) 及び 452 S/cm (p-型) と高い電気伝導度を示す (図3)。ドーパした TBDOPV-T-518 の電気伝導度は温度依存性が殆どなく、キャリアの輸送過程はエネルギー的な不規則性が殆どないバリアーフリー型と考えられる。

以上、n-型及び p-型のいずれでも高い電気伝導度を示す導電性高分子の例を紹介したが、ドーピング後のドーパントによる結晶性の破壊を抑制する考え方を提案している文献<sup>3)</sup>もあるのでは是非参考にして頂きたい。

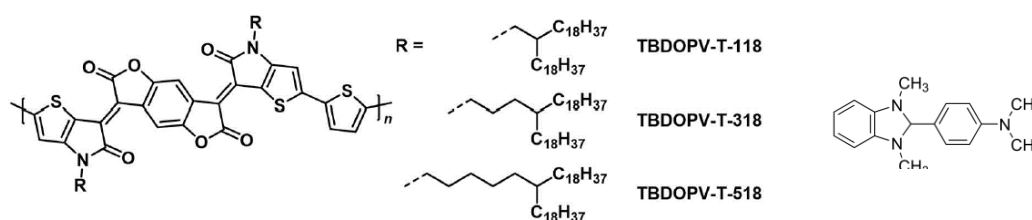


図1 TBDOPV 誘導体 (左) と N-DMBI (右) の化学構造式

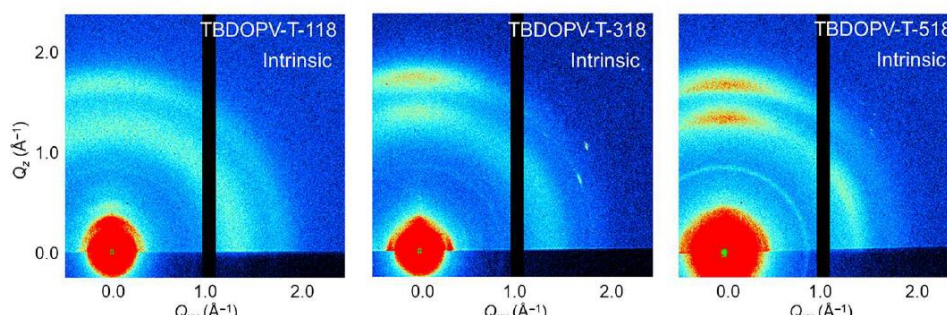


図2 側鎖の異なる3種類の TBDOPV 厚膜の GIWAXS パターン

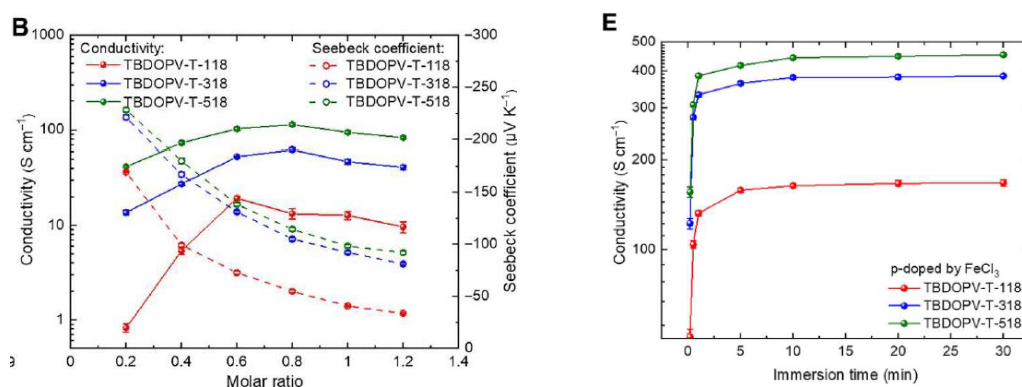


図 3 ドーパント(N-DMBI)添加量と3種の TBDOVP の電気伝導度及びゼーベック係数の関係(B)。ドーパント(FeCl<sub>3</sub>)溶液への浸漬時間の3種の TBDOVP の電気伝導度に及ぼす影響(E)。

### 文献

- 1) Z.-D. Yu et al., High n-type and p-type conductivities and power factors achieved in a single conjugated polymer, *Sci. Adv.*, 2023, 9, eadf3495
- 2) Y. Lu et al., Achieving Efficient n-Doping of Conjugated Polymers by Molecular Dopants, *Acc. Chem. Res.*, 2021, 54, 2871
- 3) X. Yan et al., Approaching disorder-tolerant semiconducting polymers, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 5723

HP トップへ <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>