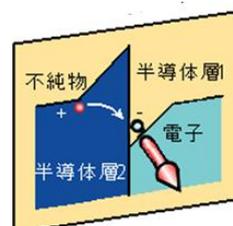


Column56¹⁾では延伸 P3HT のアモルファス領域への選択的ドーピングにより 3,000 S/cm という高い電気伝導度を得られ Zhong ら²⁾の研究を紹介した。本 Column では無機半導体の変調ドーピング(Modulation Doping)手法を導電性高分子に適用して低いドーピング率で高い電気伝導度を得られるという Dash ら³⁾の研究を紹介する。筆者は変調ドーピングについての知識を持ち合わせていないが、website では右図を用いて次のように説明されている⁴⁾。



変調ドーピングとは、バンドギャップが大きい半導体層 2(たとえば AlGaAs)に微量の不純物(たとえば Si)を添加することでバンドギャップが小さく純粋な半導体層 1(GaAs)との界面に電子を導入するものです。この場合、不純物から放出された電子は、不純物とは空間的に離れているため、不純物に散乱されずに運動することができます。

この考えを結晶性の導電性高分子に当てはめると、アモルファス相にドーパントを選択的にドーピングし、生成したキャリアを高移動度の結晶相に移動することにより高導電を達成するということになる。キャリア発生とキャリア移動を分離し、それぞれに最適な材料あるいは相を用意するという考え方である。Column76⁵⁾では SWCNT を導電性高分子で被覆しドーピングによって生成したキャリアを移動度の高い SWCNT に移動することにより高導電を達成しているが、この研究も変調ドーピングを利用した例と言える。以下に自発変調ドーピング(Spontaneous Modulation Doping : SMD)による導電性高分子の高導電化の概略を紹介する。

通常のドーピング方法の欠点はドーピングにより導電性高分子のマイクロ構造の破壊、機械的強度及び安定性の低下などの欠点があり、高導電化に対する負の影響があった。SMD 法によりアモルファス領域に選択的にドーパントが存在してキャリアを生成させ、生成したキャリアを高移動度の結晶相に移動させればマイクロ構造を破壊することなく高い電気伝導度が可能となるはずである。そのために導電性高分子が具備すべき条件は、結晶相と非晶相を持ったマイクロ構造を有し、ドーパントが選択的に非晶相にドーピングされることである。これらの条件に合致するポリマーとして延伸・配向した P3HT と PBTTT-C₁₂ を選択している。前者は結晶相と非晶相からなる典型的な半結晶性ポリマーであり後者は液晶相を有する(Fig.1 a,b)。

Table1 には P3HT 及び PBTTT-C₁₂ 各々に対して F₆TCNNQ 及び Magic Blue(MB)でドーピングした後の電気伝導度、ゼーベック係数及びパワーファクターを示した。本研究の目的が熱電変換素子への応用であるのでゼーベック係数及びパワーファクターも記載されているが、本 Column では電気伝導度のみに着目して紹介する。

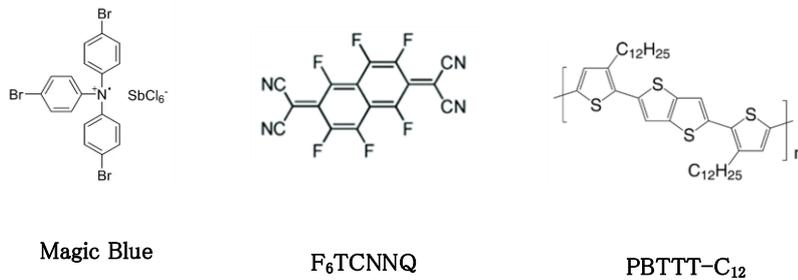


Table 1. Summary of maximum electrical conductivities and power factors observed upon incremental concentration doping with F₆TCNNQ/acetonitrile and Magic Blue/acetonitrile for P3HT and PBTTT-C₁₂, recorded in the parallel direction to the rubbing.

Dopants	Conductivity [S cm ⁻¹]		Seebeck coefficient [μV K ⁻¹]		Power Factor [μW mK ⁻²]	
	P3HT	PBTTT-C ₁₂	P3HT	PBTTT-C ₁₂	P3HT	PBTTT-C ₁₂
F ₆ TCNNQ	520 ± 90	2430 ± 500	45 ± 1	47 ± 1	79 ± 30	530 ± 200
Magic Blue	3460 ± 300	9700 ± 1700	22 ± 1	15 ± 1	170 ± 30	224 ± 39

Fig.1 にはそれぞれのポリマーの化学構造の概念図(a,b)、ドーパントの種類及び濃度と電気伝導度との関係(c,d)及びドーパントの種類及び濃度と d₀₀₁ 面の間隔(e,f)を示した。e 及び f よりドーパントとして F₆TCNNQ を用いた場合にいずれのポリマーでも d₀₀₁ 面の面間隔がドーピング濃度と共に増加しているのに対して、MB を用いた場合には面間隔の変化が無い。このことは、MB のドーパント種である SbCl₆⁻はいずれのポリマーでも非晶相にのみ存在し、ドーパントが F₆TCNNQ の場合には、いずれのポリマーでもドーパントは結晶相(液晶相も含む)に存在することを示している。C 及び d よりドーピング後の電気伝導度はいずれのポリマーでも MB をドーピングした方が高い電気伝導度を示し、その電気伝導度は PBTTT-C₁₂ の方が P3HT よりも 2.8~4.2 倍も高く、PBTTT-C₁₂ が液晶構造を有することと関連していると考えられる。

Fig.2 には P3HT に対するドーパント F₆TCNNQ 及び MB のドーピング率と電気伝導度の関係を示した。F₆TCNNQ の場合には 20 %近い高ドーピング率で最高の電気伝導度~800 S/cm を得るのに対して、MB ドーピングでは 7 %と非常に低いドーピング率で 4,000 S/cm 前後の非常に高い電気伝導度が得られる。

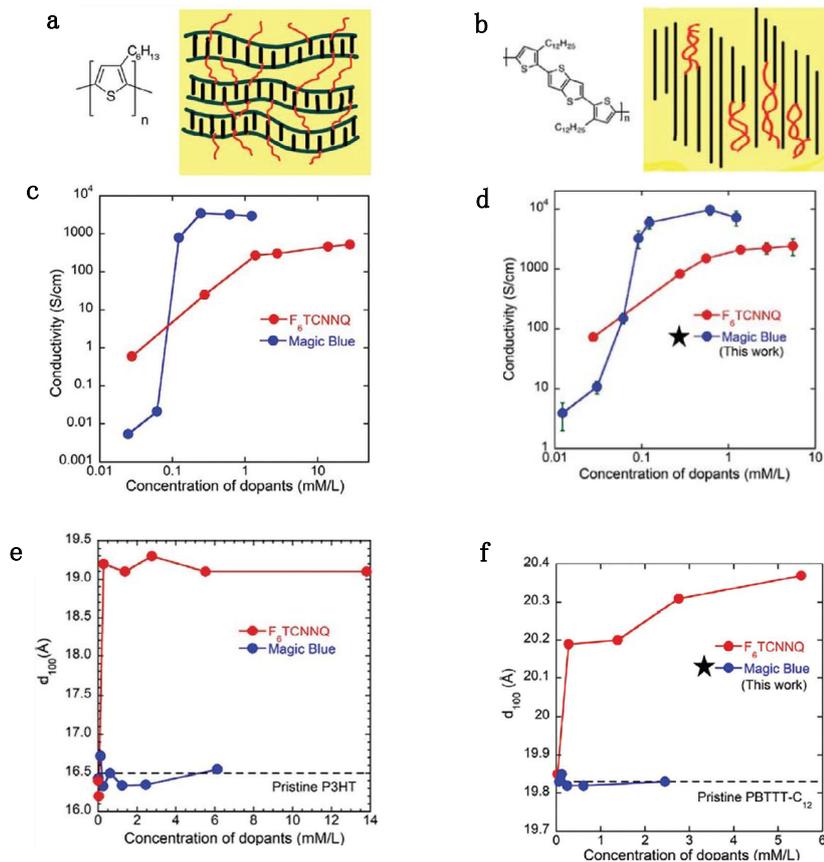


Fig.1 Chemical structure of **a)** P3HT and **b)** PBTTT-C₁₂ including the **a)** semi-crystalline lamellar morphology of P3HT and the **b)** nanomorphology in the liquid crystalline phase of PBTTT-C₁₂ (highlighted in the figure). Comparison of the electrical conductivity evolution versus Magic Blue/F₆TCNNQ dopant concentrations in acetonitrile solution measured for oriented **c)** P3HT and **d)** PBTTT-C₁₂ thin films in the chain direction (rubbing direction). **e)** P3HT and **f)** PBTTT-C₁₂.

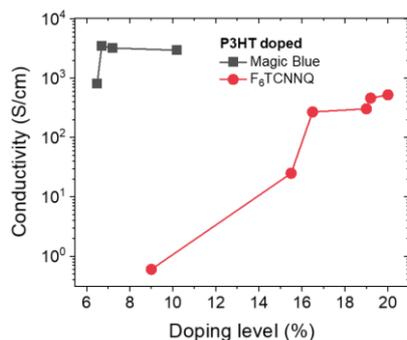


Fig.2 Experimental conductivity dependence on the doping level in oriented P3HT doped MB/F₆TCNNQ, measured parallel to the direction of rubbing.

Fig.3 に半結晶性ポリマーにおける自発変調ドーピングの概念図を示す。前記した無機半導体の変調ドーピングと同様にドーパントは非晶相のみに存在し、生成したキャリアのうち移動可能なものは結晶相と非晶相との界面に存在する。

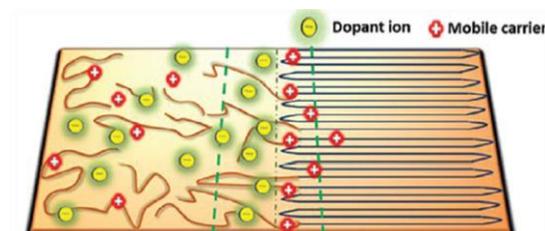


Fig.3 Illustration of the spontaneous modulation doping model. Schematic morphology with dopants (yellow) sitting preferentially in the amorphous polymer phase (wiggly lines); near the interface with the ordered polymer phase (zigzag lines), a fraction of mobile charges (red) is transferred to the latter phase, forming a positive accumulation layer, leaving a negative depletion region behind.

文 献

- 1) Column56, <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column56.pdf>
- 2) Y. Zhong et al., Preferential Location of Dopants in the Amorphous Phase of Oriented Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Films Helps Reach Charge Conductivities of 3000 S/cm, *Adv. Funct. Mater.* 2022, **32**, 2202075
- 3) A. Dash et al., Spontaneous Modulation Doping in Semi-Crystalline Conjugated Polymers Leads to High Conductivity at Low Doping Concentration, *Adv. Mater.* 2024, **36**, 2311303
- 4) <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20070126/besshi2.html>
- 5) Column76, <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column76.pdf>

以上

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