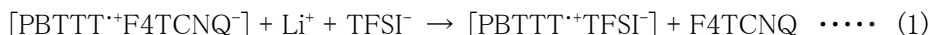


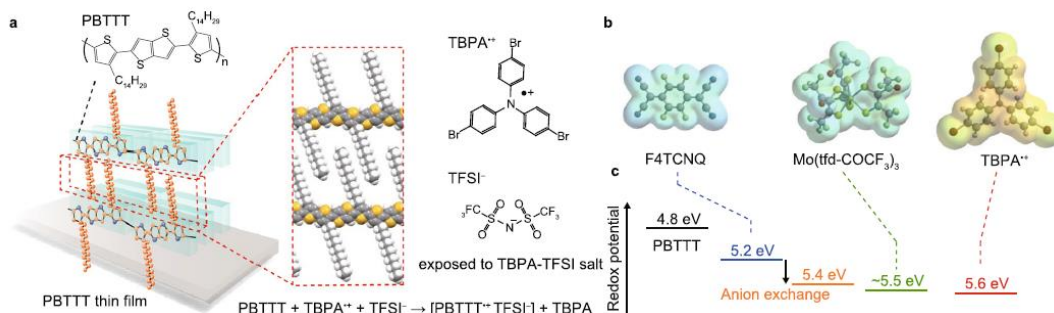
Column77<sup>1)</sup>では Dash らの延伸・配向した PBTTT-C<sub>12</sub> への Magic Blue のドーピングでドーパント種である SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> が選択的にアモルファス領域に存在する研究を紹介した。本 Column で紹介するのは延伸操作を施していない PBTTT-C<sub>14</sub> へのドーピングでドーパントがポリマーのボイドに挿入して共晶を形成し、マイクロ構造を変化させることなく電気伝導度を向上させるという Yamashita ら<sup>2)</sup>の研究について紹介する。延伸の有無の違いはあるにしても同じタイプの導電性高分子を用いてドーパントの存在場所が大きく異なる点に注目した。以下に項目ごとに研究の概略をまとめた。

### 1. ドーピングと電気伝導度

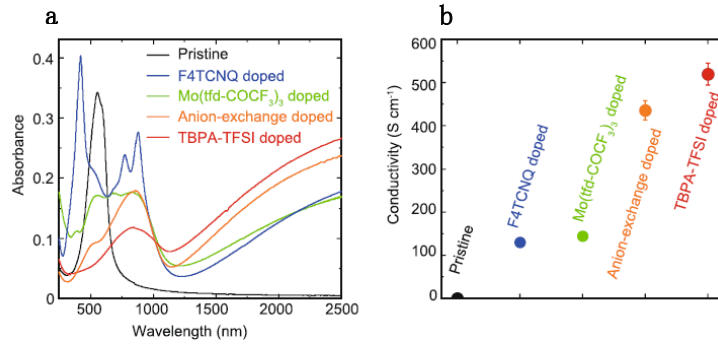
PBTTT-C<sub>14</sub> は Fig.1 a に示すように長鎖アルキル基の疎水性相互作用により規則性の良好な構造をとる。用いた 3 種類のドーパントの化学構造を Fig.1 b に示した。いずれのドーパントも PBTTT-C<sub>14</sub> から電子を引き抜く酸化作用を有するが、F4TCNQ の場合には、F4TCNQ のドーピングにより生成した [PBTTT<sup>+</sup>F4TCNQ<sup>-</sup>] をアニオン交換ドーピング<sup>3)</sup>によりドーパント種を 4TCNQ から TFSI<sup>-</sup>に変換している(式(1))。また、TBPA・TFSI のドーピングでは TBPA ラジカルカチオンは非常に強い酸化剤でドーピング率向上に有益であるが、TFSI<sup>-</sup> が共存する系では TFSI<sup>-</sup> とのアニオン交換ドーピングが起こりドーパント種は TFSI<sup>-</sup>となる(式(2))。これらの 2 つの例で TFSI<sup>-</sup> はイオン中和剤として作用しており、高い電気伝導度を示すことが分かっている。



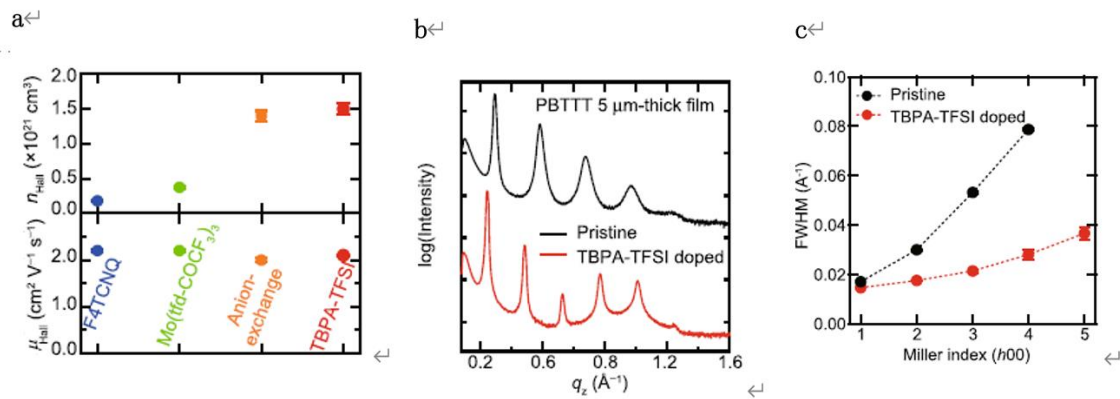
上記の式(1)及び(2)で得られたドーブ後の電気伝導度はそれぞれ 約 450 S/cm 及び約 500 S/cm で、アニオン交換ドーピング前の電気伝導度に比較して約 3 倍高い値を示す(Fig. 2 b)。UV-Vis-NIR スペクトルの長波長側に現れるキャリアの吸収強度はほぼ電気伝導度と比例している(Fig.2 a)。また、ホール効果から求めたキャリア数は  $\sim 1.5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  で繰り返し単位当たり1 或いはそれ以上で非常に高いドーピング率であることが分かる。また、移動度ドーパントの種類及びアニオン交換ドーピングの有無に拘わらず約  $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった(Fig.3 a)。



**Fig. 1** Comparison of chemically doped PBTTT thin films with conventional and newly developed dopants. **a** Illustration of chemical doping of a PBTTT thin film. **b** Chemical structures of employed dopants and **(c)** their reported redox potentials accompanied with the approximate valence band top of PBTTT.



**Fig.2** PBTBT. **a)** UV-Vis-NIR spectra and **b)** conductivities for pristine (black), F<sub>4</sub>TCNQ (blue), Mo(tfd-COCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (green), Li-TFSI via anion-exchange (orange), and TBPA-TFSI (red) doped PBTBT thin films.



**Fig. 3** Hall effect measurements and homogeneity of doping effect. **a)** Hall carrier density  $n_H$  derived from the inverse Hall coefficient  $n_H = (eR_H)^{-1}$  and Hall mobility  $\mu_H$  estimated from  $\mu_H = R_H \sigma$  for PBTBT thin films doped with F<sub>4</sub>TCNQ (blue), Mo(tfd-COCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (green), anion-exchange (orange), and TBPA-TFSI (red) at 240 K. **b)** out-of-plane XRD measurements of a PBTBT film with a thickness of 5  $\mu$ m before and after TBPA-TFSI doping. **c)** Miller index dependence of FWHM for pristine and TBPA-TFSI doped PBTBT thick film.

## 2. ドーピングによる共晶構造の生成

**Fig.4 a** 及び **Fig.4 b** に未ドーブ、F<sub>4</sub>TCNQ 及び TBPA-TFSIドーブ PBTBT のそれぞれ面外及び面内の XRD を示した。また、**Fig.4 c** には3種類のポリマーの  $d_{h00}$ ,  $d_{00l}$  及び  $d_{0k0}$  それぞれの面間隔を示した。詳細な議論は原報を参照していただくとして、ここでは結論のみを記す。

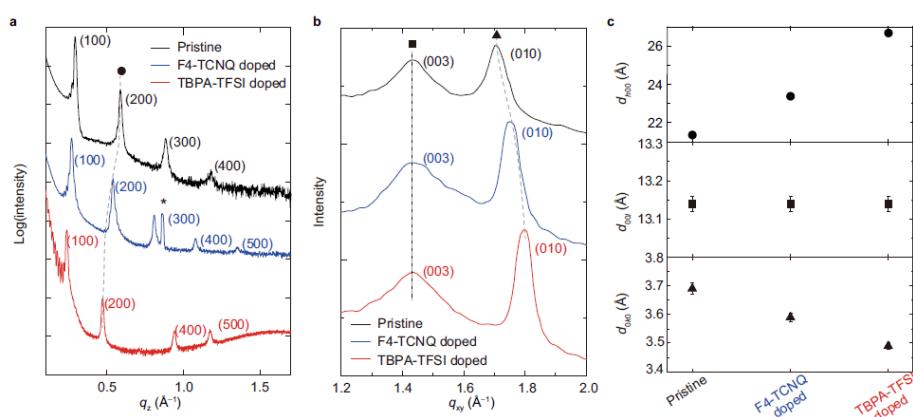
(1) TBPA-TFSI をドーブした PBTBT-C<sub>14</sub> においては、ドーパントはアルキル側鎖領域に選択的に存在し、ポリマー平面間には存在しない。即ち、 $\pi$ - $\pi$  層間には挿入しないのでポリマーの平面性は保持される。未ドーブ PBTBT-C<sub>14</sub>, TFSI<sup>-</sup> 及び SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>をドーブした PBTBT-C<sub>14</sub> の3種類のポリマーの構造についてのシミュレーションの結果を **Fig.5** に示した。TFSI<sup>-</sup>及び SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>のいずれのアニオンもポリマーの側鎖のボイドに挿入し、マイクロ構造が破壊されることはない。

(2) TBPA-TFSIドーブによる PBTBT-C<sub>14</sub> の(300)面の回折ピークが消失する(**Fig.4 a**)。この現象は規則性の低いポリマーに対して適用されるパラクリスタル構造への変化では説明できない。(300)面の回折ピークの低下の程度はドーパント種によっても異なり、ドーピング率が同じであって

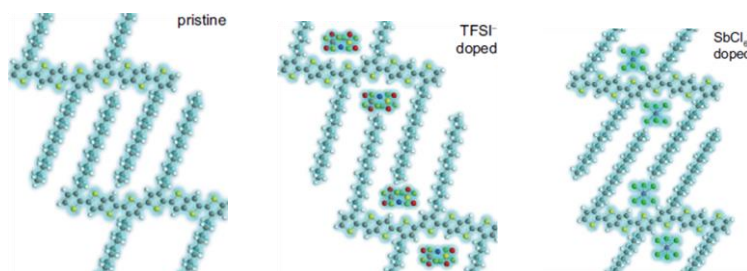
も TFSI<sup>-</sup>ではほぼ 100%消失するが、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>ではそれほど顕著ではない。著者らは(300)面の消失はドーパントがポリマーのボイドに挿入されて超分子共晶が形成され、ミクロな分子構造が保持されることによるとしている。

(3) 以上の結論は薄膜のみならず 5 μm の厚膜についても適用される(Fig.3 b)。また、TBA-TFSI ドーピング後の(h00)回折ピークの FWHM の増加は未ドーピングポリマーの場合と比較して非常に小さく、ドーピング後も構造規則性を保持していることが分かる(Fig.3 c)。

以上、ドーパントの存在位置に関してはドーパントアニオンの大きさと溶媒和、ポリマー鎖のソフトネス及びポリマー膜中のボイドの大きさなどが重要な役割を果たしていると考えられ、前記した Column7 で紹介した Dashらの結果との相違はこれらの違いによると推定される。



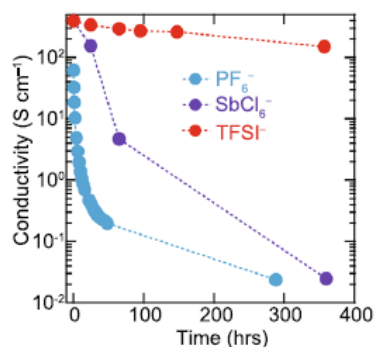
**Fig.4** Out-of-plane and in-plane XRD measurements of chemically doped PBTTT thin films. **a)** Out-of-plane XRD measurements of chemically doped PBTTT thin films. The peak marked with an asterisk is attributed to aggregated F<sub>4</sub>TCNQ on the surface of the thin film. **b)** In-plane XRD measurements of chemically doped PBTTT thin films. The peaks with the square markers are mainly attributed to the periodicity of the PBTTT backbone in the main chain direction, while the peaks with the triangle markers arise from the periodicity of  $\pi$  stacking of the PBTTT. **c)** d-spacings extracted from XRD measurements, where  $d_{h00}$  corresponds to stacking of PBTTT sheet structures in the out-of-plane direction,  $d_{001}$  corresponds to the length of the repeating unit of the PBTTT backbone, and  $d_{0k0}$  corresponds to the  $\pi$  stacking distance in the in-plane direction.



**Fig. 5** Simulation of structures of doped PBTTT

### 3. ドープ後のポリマーの空気中での安定性

ドープ後の PBTTT-C<sub>14</sub> の空気中での電気伝導度の安定性を Fig. 6 に示したが、ドーパント種によって大きな違いがあることが分かる。特に、TBPA-TFSI をドープしたポリマーは電気伝導度の低下が非常に小さい。その理由の一つとしては TBPA-TFSI をドープしたポリマーは TFSI がポリマーのボイドに挿入されボイドを通して拡散してくる H<sub>2</sub>O 量が減少することが挙げられる。他の理由としては TFSI の窒素原子と酸素原子とが H<sub>2</sub>O と強く相互作用することにより、H<sub>2</sub>O が TFSI アニオンに強く化学吸着することが挙げられる。



**Fig. 6** Ambient stability of conductivities of TBPA-PF<sub>6</sub> (light blue), TBPA-SbCl<sub>6</sub> (purple), and TBPA-TFSI (red) doped PBTTT thin films.

### 文 献

- 1) Column77, 自動変調ドーピングによる導電性高分子の高導電化,  
<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column77.pdf>
- 2) Y. Yamashita et al., Supramolecular cocrystals built through redox-triggered ion intercalation in  $\pi$ -conjugated polymers, *Commun. Mater.* 2021, **2**, 45
- 3) Column50, アニオン交換ドーピング:導電性高分子(CP)に対する新しいドーピング機構  
<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column50.pdf>

以上

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