

1. はじめに

ドーパントの挿入によるポリマー構造の乱れを最小限に抑制してキャリア移動度を最大化することは高導電化の基本であり、既に Column77¹⁾及び 78²⁾で紹介した。その有力な手法としてアニオン交換ドーピング(AEx)がある。AEx については既に Column50³⁾, 57⁴⁾及び 58⁵⁾で紹介した。本 Column で紹介する Wang ら⁶⁾の研究は、高効率な熱電変換材料の開発を目的としているが、その前段として AEx を適用して導電性高分子の高移動度化・高導電化を達成している。そのポイントは AEx によりポリマーのボイドに適切なアニオン種を挿入することによりマイクロ構造の乱れを最小限に抑制することにある。ポリマーとして P3HT と PHT とのランダム共重合体 P[(3HT)_{1-x}-stat-(T)_x]を用い、x=0.24 の場合に AEx 後に 400 S/cm を超える電気伝導度のポリマーが得られる。因みに、x=0 の P3HT では AEx 後の電気伝導度 40 S/cm 以下で、約 10 倍の差がある。

2. 結果

ドーピング操作はポリマーを FeCl₃/BMP・TFSI で処理することにより、ドーブした FeCl₄⁻を AEx により TFSI で交換した。化学式及びサンプル記号については Fig.1 に示した。以下に実験結果の概略を記す。

(1) TGBC OFET のトランスファー曲線より求めた P1, P2 及び P3 の電界移動度はそれぞれ 0.1, 0.084 及び 0.136 cm²/V・s と高品質の P3HT と同レベルであるが、P4 は 0.028 cm²/V・s とやや低い(Fig.2)。一方、ホール効果から求めた移動度は P1 では 0.055 cm²/V・s と低いが P3 では 1.2 cm²/V・s と約 20 倍も高くなる(Fig.5 A)。

(2) AEx 後の電気伝導度は P3 で最も高く 437 S/cm で、P1 の 34 S/cm の約 10 倍も高い(Fig.3)。AEx を行っていない FeCl₄⁻がドーブした P3 の電気伝導度は 148 S/cm であるので、AEx により FeCl₄⁻を TFSI⁻にすることにより 3 倍も高くなることが分かる。

(3) GIWAXS の測定より AEx 後の P1, P2 及び P3 のいずれも長距離の結晶性を保持している。注目すべきは、P1 及び P3 共に AEx 後は π-π 層間距離が低下していることである(Fig.4 A)。それらの中でも P3 は 3.67 から 3.44 Å と最も小さい値を示し、最も高い電気伝導度を示す要因となっている。一方、ラメラ晶間距離はいずれのポリマーでも AEx 後には増加しており、TFSI⁻がアルキル側鎖領域に局在していることを示している(Fig.4 B)。

(4) TFSI⁻の定量分析から求めたドーピング率はチオフェン環 1 分子当たり P1 で 11 %, P3 で 15 %と P3HT で報告されている値の 13 %~17 %の範囲に収まる。一方、ホール効果測定より求めたキャリア濃度は 2×10²¹/cm³ と非常に大きく、主鎖の繰り返し単位当たり 1 つのキャリアが存在していることになる。測定法によってドーピング率が大きく異なるが、この点に関して原報では論じていない。

ここで触れなかった実験結果も踏まえ、P3 ではマイクロ構造を破壊することなく結晶構造のボイドに SFTI⁻が挿入されることによりポリマーの平面性がより高まり、キャリア移動がより容易になって高移動度化が実現し電気伝導度の向上につながっている。



Fig.1 Molecular structures of P[(3HT)_{1-x}-stat-(T)_x], BMP, TFSI, and FeCl₃.

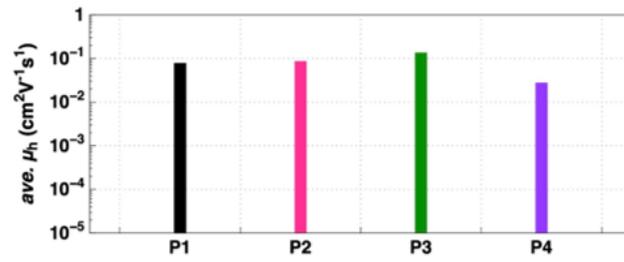


Fig.2 Average hole mobility calculated from TGBC OFET transfer curves of P1, P2, P3 and P4

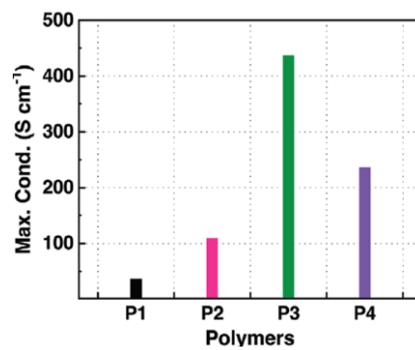


Fig.3 Maximum electrical conductivity of AEx-dopedP1, P2, P3 and P4

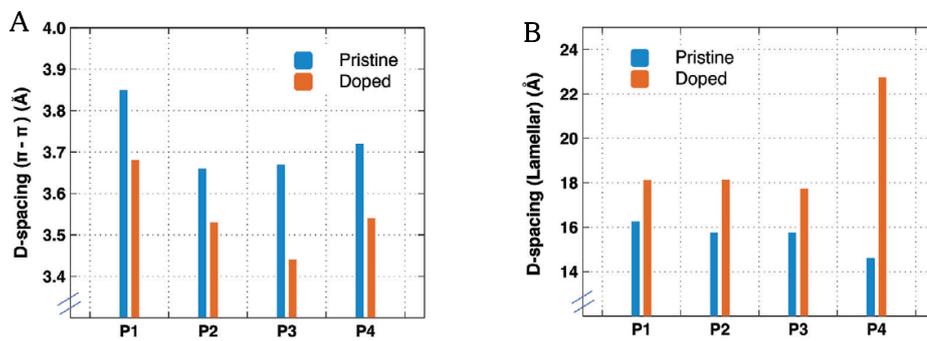


Fig.4 (A) π - π stacking distances in q_{xy} direction for the pristine and doped polymers. (B) lamellar packing distances in q_z for the pristine and doped polymers.

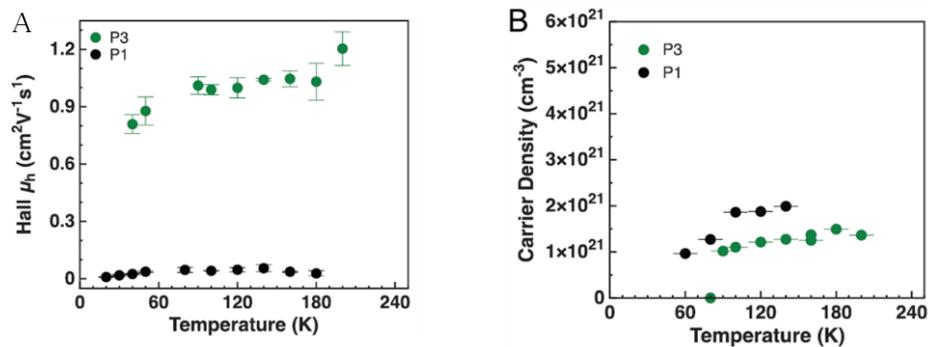


Fig. 5 Plots of temperature-dependent data acquired from the AEx-doped Hall bar devices of P1 and P3. (A) Hall Mobility, (B) Carrier Density

3. 空気中での安定性

AEx 後の P3 の空気中での安定性試験を行った(Fig.6)。30 分後に電気伝導度は 300 から 220 S/cm に、さらに 1 時間後には 205 S/cm に低下する。24 時間後には 137 S/cm になるが、その後は僅かに低下するもののほぼ一定の値をとり、120 時間後には 120 S/cm になる。ただし、比較ポリマーのデータがないこと及び暴露時間が短いこと等の点から、空気中での安定性が向上しているとは判断し難い。

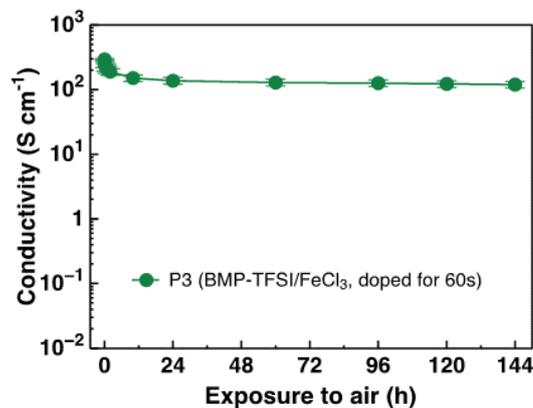


Fig. 6 Electrical stability test of AEx-doped random copolymer P3 by exposing the films to air.

文献

- 1) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column77.pdf>
- 2) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column78.pdf>
- 3) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column50.pdf>
- 4) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column57.pdf>
- 5) <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/Column58.pdf>
- 6) S. Wang et al., Enhancing the Thermoelectric Properties of Conjugated Polymers by Suppressing Dopant-Induced Disorder, *Adv. Mater.* 2024, **36**, 2314062

以上

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