

はじめに

p-型に比較してn-型導電性ポリマーの開発は遅れていた。Keら¹⁾は熱力学的に安定と考えられている-4.90 eV よりさらに低い-4.94 eV という大きな電子親和力を持ち、6,100 S/cm という高導電なn-型導電性ポリマー(n-PBDF)を開発した。n-PBDF は空気中での安定性も良好であることより透明導電電極としての応用が考えられる。

PBDF 及び代表的な n-型導電性高分子の化学式と電子親和力を Figure 1. に示した。PBDF の電子親和力は H₂O 及び O₂ の影響を受けないレベルで、従来知られている代表的な n-型導電性ポリマーとは際立った違いを示している。PBDF はモノマーの BDF を酸素存在下銅触媒 [Cu(OAc)₂] で酸化重合して得られるが、同時に H₂O による還元反応によりドーピングした n-PBDF として得られる。反応機構の詳細に関しては原報を参照して下さい

。

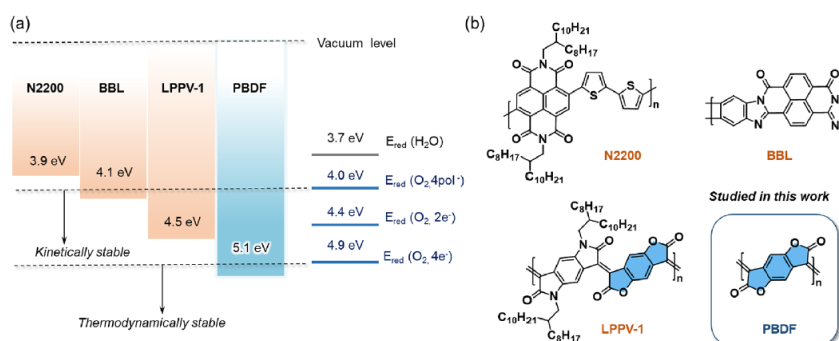


Figure 1. Schematic presentation of the energy level requirement for kinetically stable and thermodynamically stable charge transport toward water and oxygen in n-type semiconducting polymers. (a) LUMO levels and (b) their chemical structures of the highlighted champion n-type semiconducting polymers, including N2200, BBL, LPPV-1, and PBDF (this study).

結果と考察

(1) 電気伝導度は膜厚依存性があり、94 nm で最大の電気伝導度 6,100 S/cm を示す (Figure 2. a)。キャリア密度は $5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 、移動度は $0.5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ である。光透過度の波長依存性と膜厚依存性は (b) に示したが、膜厚が 81 nm でも 550 nm 付近での光透過度が 80 % 以上と高く透明導電電極材料として有望なことが分かる。

(2) PBDF を他の透明導電電極材料と比較した結果を Figure 3. の(a)に示した。導電性ポリマーの代表例の PEDOT:PSS、N2200 及び BBL と比較して PBDF が導電性及び透明性のいずれの性能においても優れていることが分かる。ITO の高導電グレードには劣るものの柔軟性という点では PBDF の方が優れており、フレキシブルエレクトロニクスへ材料として期待出来る。(b)の写真はバーコート塗工でガラス上に作製した 10cm角の幅広のフィルムが良好な透明性を有していることを表している。

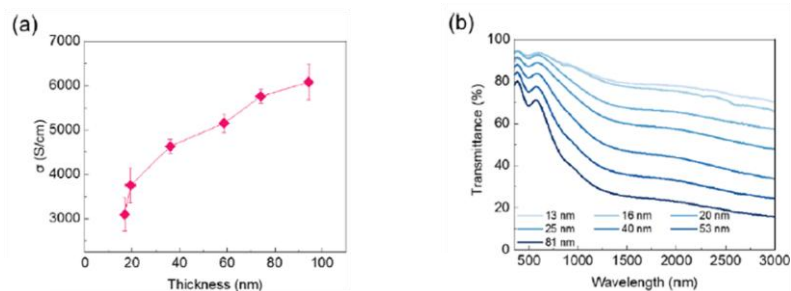


Figure 2. n-PBDF as the n-type transparent organic conductor (n-TOC). **(a)** Electrical conductivity and **(b)** UV-vis-NIR transmittance of the n-PBDF thin film at different thicknesses.

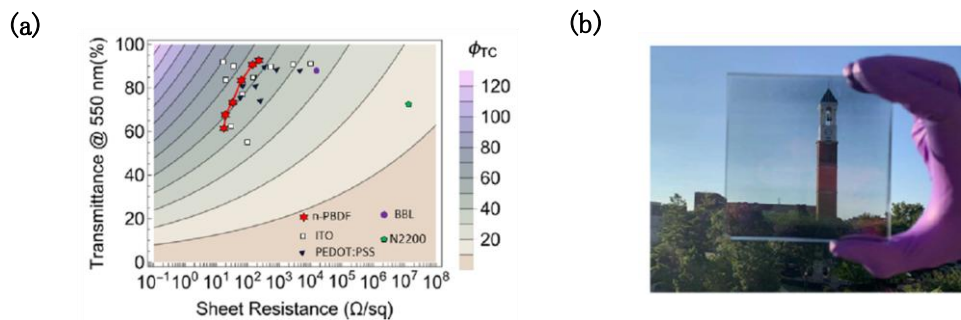


Figure 3. **(a)** Figure of merit of transparent conductors, n-PBDF (red star), ITO (white square), PEDOT: PSS (dark blue triangle), BBL (purple dots), and N2200 (green pentagon) as a function of sheet resistance and transmittance at 550 nm. **(b)** Large-area coating of n-PBDF using bar coating on a glass with a dimension of 100 mm × 100 mm.

(3) 安定性について

p-型導電性ポリマーに比較して n-型導電性ポリマーの場合には O_2 及び H_2O の存在により電気伝導度の大幅な低下が認められるが、プリンタブル透明導電膜にとってインク溶液の貯蔵安定性と塗工後のフィルムの空気中での安定性のいずれの特性も良好であることは欠かせない。Figure 4.の**(a)**には PBDF インク溶液を $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 及び $65\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で保存した場合の貯蔵期間と塗工後のフィルムの電気伝導度の関係を示した。20 日保存後の電気伝導度を比較すると $-20\text{ }^\circ\text{C}$ では 30% 程度の低下が認められるものの、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 及び $65\text{ }^\circ\text{C}$ での保存では低下は少なく、インクの貯蔵安定性が良好なことを示している。**(b)**には n-PBDF フィルムの $85\text{ }^\circ\text{C}/85\text{ \% RH}$ の条件下での電気伝導度の経時変化を示した。厳しい条件下でも 14 日後の電気伝導度の低下は約 17%と小さい。

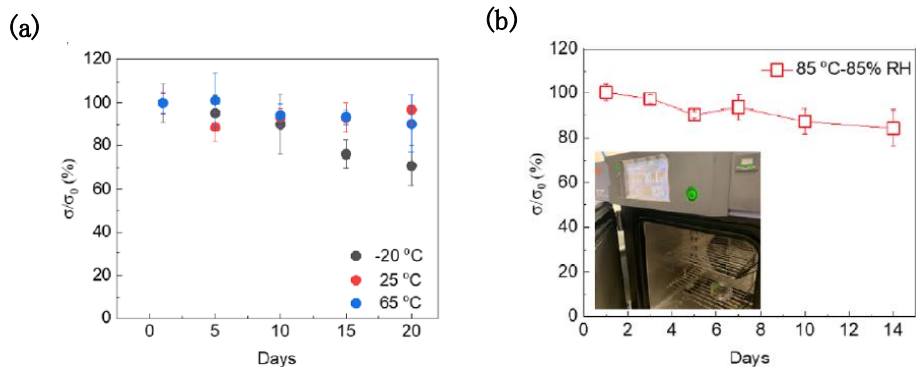


Figure 4. (a) Normalized conductivity of thin films spin-casted from n-PBDF inks stored at -20, 25, and 65 °C. (b) Monitoring the conductivity change of the n-PBDF thin film stored in a weathering chamber at 85 °C/85% RH for 14 days.

おわりに

n-型導電性ポリマーは p-型に比較して電気伝導度が低く空気中での安定性が悪いと言われてきたが、ここで紹介した n-PBDF のように高導電でかつ空気中での安定性が良好な n-型ポリマーの開発がいよいよ本格化すると思われる。透明導電電極ばかりでなく熱電変換素子や相補型トランジスタへの応用など幅広い展開が期待される。

文 献

- ¹⁾ Z. Ke et al., Highly Conductive and Solution-Processable n-Doped Transparent Organic Conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 3706

以上

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