

アモルファスポリマーのイオンドーピングと増強熱電効果

Ionic Doping of Amorphous Semiconducting Polymers toward Flexible Thermoelectric Materials

奈良先端大物質¹, カリフォルニア大サンタバーバラ校物質², カリフォルニア大サンタバーバラ校材料研³

○中野 元博^{1,2}, Shrayesh N. Patel³, Anne M. Glauddell^{2,3}, Michael L. Chabinyc^{2,3}, 野々口 斐之¹, 河合 壯¹

Graduate School of Materials Science NAIST¹, Materials Department UCSB², Materials Research Lab. UCSB³

○Motohiro Nakano^{1,2}, Shrayesh N. Patel³, Anne M. Glauddell^{2,3}, Michael L. Chabinyc^{2,3},

Yoshiyuki Nonoguchi¹ and Tsuyoshi Kawai¹

E-mail: nakano.motohiro.na8@ms.naist.jp, mchabinyc@engineering.ucsb.edu

ドーピングにより荷電状態が変化した導電性ポリマーのキャリア輸送は、その結晶性に強く依存する^[1]。一方、高キャリア濃度にドーピングされたアモルファスポリマーについての報告例は非常に少ない。PTAA (ポリトリアリルアミン) はホール輸送性のアモルファスポリマーであり、そのキャリア輸送機構はホッピング伝導であると考えられている^[2]。PTAA の電気化学ドーピングおよびそのエレクトロクロミック特性については、数多く報告されている^[3, 4]。しかし、分子ドーピングに基づいた PTAA の電氣的・熱的特性の制御については未解明である。今回我々は、PTAA のキャリア輸送機構がホッピング理論に基づくのか検証するために、分子ドーピングによる電気伝導性および熱電特性への影響について検討を行った。

はじめに有機塩による PTAA へのドーピング手法を確立した。ドーパント溶液をスピコートした PTAA 薄膜について、吸収スペクトルを測定しドーピングの可否を評価した。約 380 nm の π - π^* 遷移に由来するピーク強度が減少し、約 500 nm および近赤外領域に吸収極大を有するピークが観察された。これらより、ドーピングされた PTAA においてポーラロン種の生成が示唆された。またドーピングに用いる溶媒には、メチルエチルケトン (MEK) のような適度な誘電率を有する非プロトン性極性溶媒が、ポーラロン種の生成に有効であることを見出した (Figure)。また生成したポーラロン種は、大気下室温において二週間以上安定に存在した。さらに示差走査熱量分析 (DSC) において、ドーパント未添加の PTAA と比較し 450 K に新たな融解ピークが観察された。HSAB 則 (Hard and Soft Acids and Bases theory) に基づき、正電荷を有する PTAA 主鎖が比較的大きな有機アニオンとの相互作用により安定化されたと考えられる^[5]。これらより、PTAA 主鎖上に局所的なイオン結晶形成が誘起されたと推論した (Scheme)。

次に、ドーピングした PTAA に厚さ 45 nm の Au 電極を蒸着し、四端子法により電気伝導率を測定した。ドーパント未添加の PTAA では電気伝導率が著しく低く測定不能であったのに対し、PTAA と等量の割合でドーピングしたところ約 0.1 S/cm の電気伝導率を計測した。本ポスターでは、熱電特性の温度依存性およびキャリア密度との関係性についても議論する。

[1] S. N. Patel *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 268.

[2] J. Veres *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 199.

[3] S. Tanaka *et al.*, *Chem. Commun.* **1997**, 2064.

[4] S.-H. Hsiao *et al.*, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 90941.

[5] Y. Nonoguchi, M. Nakano, T. Kawai *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3021.

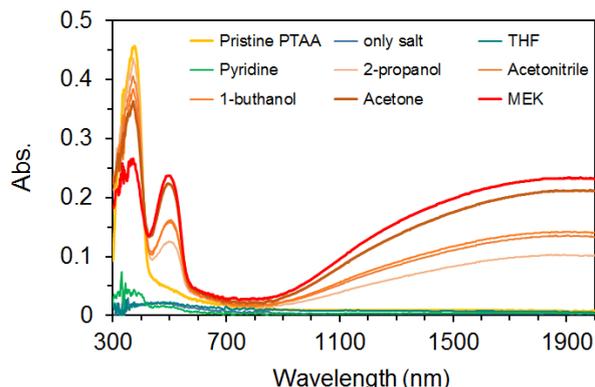
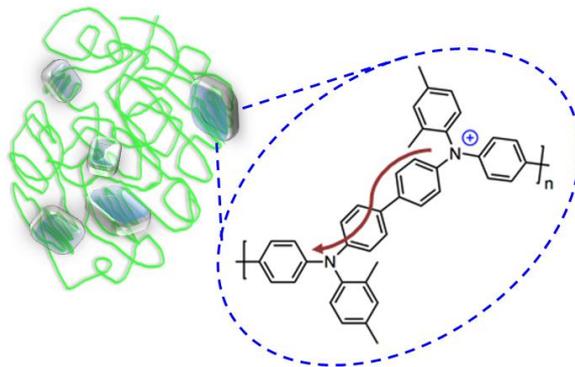


Figure: Solvent dependence of doped PTAA



Scheme: Formation of ionic PTAA