

界面ドーピングを施した π 共役系高分子薄膜の 導電性と分子配列の関係

Correlation of conductive properties with molecular alignment in

π -conjugated polymer thin film with boundary surface doping

東北大多元研[○](M1)二俣開, 小野寺恒信, 山本俊介, ミツ石方也, 及川英俊

IMRAM, Tohoku Univ., [○]Kai Futamata, Tsunenobu Onodera, Shunsuke Yamamoto,

Masaya Mitsuishi, Hidetoshi Oikawa

E-mail: bd.bass@mail.tagen.tohoku.ac.jp

【緒言】界面ドーピングはサンプル表面にフッ化アルキルシラン誘導体などを吸着させて導電性を向上させる手法であり、従来の化学ドーピングとは異なり、分子配列や結晶構造の乱れを抑制するドーピング手法として期待されている。しかし、ドーピング機構には依然として未解明な点が存在する。本研究では、結晶性ポリアルキルチオフェン薄膜を対象として、界面ドーピングに伴う導電性と分子配列の変化について詳細な解析を行った。

【実験】ポリアルキルチオフェン誘導体である regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) ($M_w = 87000$) をクロロベンゼンに溶解させ、スピンコート法によりガラス基板上に薄膜を作製した。次に、作製した薄膜を窒素雰囲気下、150°C でアニール処理し、1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane (FTS) と共に密閉容器に封入し、60°C で 24 時間 FTS を P3HT 薄膜上に蒸着した。四端子法で導電率測定を、また van der Pauw 法で Hall 効果測定を行い、Hall 移動度やキャリア密度について解析を行った。

【結果・考察】P3HT 薄膜への FTS の界面ドーピングにおいて、FTS の添加に伴い導電率は急激に上昇し、蒸着仕込量が 0.5 μL において導電率は最大となり、その後は徐々に減少していくことが分かった。さらに、Hall 効果測定から、導電率の上昇は正のキャリア密度の増大に起因することが分かった。吸収スペクトルには、ポーラロンとバイポーラロンに起因する新たな吸収ピークも発現しており、P3HT への p 型ドーピングがキャリア密度の増加の要因であると考えられる。そこで、P3HT と FTS との相互作用を期待して薄膜の XPS 測定を行った。Fig.1 に示すように、硫黄原子に結合エネルギーのシフトが観測され、P3HT の硫黄原子が関与した化学状態の変化が確認された。しかし、P3HT 薄膜の(100)面内 (Fig.2) ではアルキル側鎖が入れ子状のパッキングを形成しており、硫黄原子近傍に FTS が入り込める空間は十分に存在しなく、界面ドーピングの進行に伴って侵入した FTS が徐々に分子配列を乱していくと考えられる。実際、導電率が急激に上昇する FTS の仕込量が少ない薄膜では (100)面由来する $2\theta = 5^\circ$ 付近の回折ピークが観測されるものの、最大値に達する FTS の仕込量前後ではピークが大きく消失した (Fig.2)。これらの結果は、ドーピングされる有機化合物の結晶構造とドーパントとなる分子の組み合わせの重要性を示唆するものである。

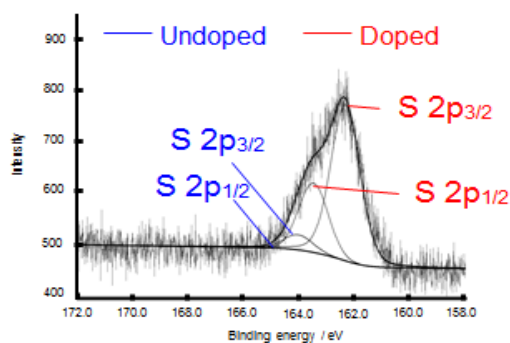


Fig. 1 XPS spectrum in S 2p region of P3HT thin film after surface doping with FTS. The peak position of blue one was the same as that of undoped P3HT thin film.

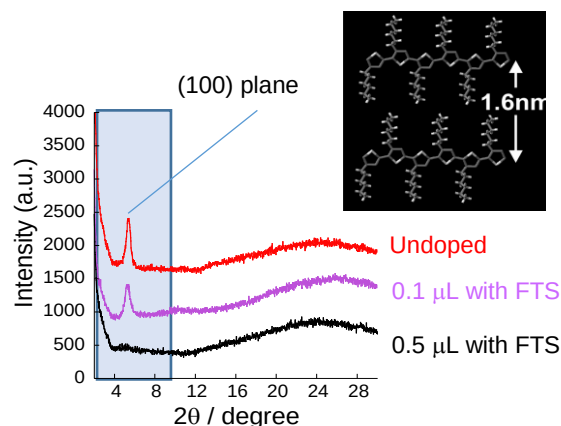


Fig. 2 XRD patterns of P3HT thin films surface-doped with FTS.