

絶縁性高分子と結晶性共役高分子のブレンドによる電荷輸送特性の向上

Improved Charge Transport of Crystalline Conjugated Polymer Blended with Insulating Polymer

大北 英生・キム ヒョンド・堀内 宥也

Hideo OHKITA, Hyung Do KIM, Yuya HORIUCHI

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Herein, we have studied hole transport properties in a crystalline conjugated polymer blended with an insulating polymer by measuring macroscopic and local current density-voltage (J - V) characteristics. More specifically, we employed a benzodithiophene-based crystalline conjugated polymer (PBDB-T), and insulating polystyrenes with low and high weight-average molecular weights (PS-L and PS-H). With decreasing PBDB-T weight fractions, hole mobility was slightly improved for PBDB-T/PS-L and more clearly increased for PBDB-T/PS-H blend films. Absorption spectra of these films show that PBDB-T is more molecularly ordered in the order of PBDB-T solution, in PBDB-T neat, PBDB-T/PS-H blend, and highest in PBDB-T/PS-L blend films. In addition, two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction (2D-GIXD) patterns of them show that PBDB-T is more crystallized in the order of in PBDB-T neat, PBDB-T/PS-H blend, and in PBDB-T/PS-L blend films. Thus, these findings suggest that highest hole mobility is not simply due to highest crystallinity of PBDB-T. We further studied local conductivity of these films by using conductive atomic force microscopy (C-AFM). As a result, we found that hole conductivity is modestly improved homogeneously in PBDB-T/PS-L films while it is significantly increased locally at phase-separated PBDB-T rich domains in PBDB-T/PS-H films. We therefore conclude that hole mobility would be enhanced in phase-separated PBDB-T rich domains where PBDB-T crystallites are concentrated and hence connected together by tie chains.

1. はじめに

2019年の日本化学繊維研究所第76回講演会では、非晶性の導電性共役高分子であるキノキサリンとチオフェン骨格を主鎖に有するPTQ1と絶縁性高分子であるポリスチレンPSとのブレンド膜における正孔輸送特性が、PTQ1ニート膜よりも向上することを報告した¹⁾。この系では、非晶性共役高分子PTQ1がPSマトリックス中に導入されると、PTQ1の分子間相互作用が抑制されることによりトラップサイトが減少するとともに、電荷輸送に適した主鎖形態をとることにより電荷輸送特性が向上することを明らかにした²⁾。

本研究では、結晶性共役高分子であるベンゾジチオフェンを主鎖骨格に有するPBDB-T (図1a) と絶縁性高分子であるPS (図1b) とのブレンド膜に着目し、正孔輸送特性が

ニート膜と比較してどのように変化するのか検討し、結晶性の観点からその原因について考察した。また、マトリックス高分子であるPSは分子量の異なるものを用い、相分離構造による電荷輸送特性の違いについても検討した。

2. マクロ電気伝導特性

用いた高分子材料の分子量を表1に示す。共役高分子であるPBDB-Tは M_w が10万程度、マトリックスとして用いる絶縁性高分子PSは M_w が数千程度のもものと10万程度のもものをそれぞれ用いた。PBDB-TとPSのブレンド膜は、重量組成比を10 : 0, 8 : 2, 5 : 5, 2 : 8と系統的に変化させたものを作製した。

Table 1. Molecular weights of polymers employed.

	M_w	M_n	M_w/M_n
PBDB-T	80,000	57,000	1.4
PS-L	3,610	3,470	1.04
PS-H	131,000	127,000	1.03

高分子薄膜の正孔輸送特性は、透明導電膜であるPEDOT:PSSをコートしたITO基板と金電極により構成される素子を用いて評価した。PEDOT:PSSおよび金はいずれも大きな仕事関数を有するため正孔キャリアのみを注入することになるので、正孔に関する電気伝導特性を選択的に測定できる。図2aに示すように、低電圧側では電流密度 J と電圧 V が比例関係にあるオーミックな挙動 (傾き1の傾

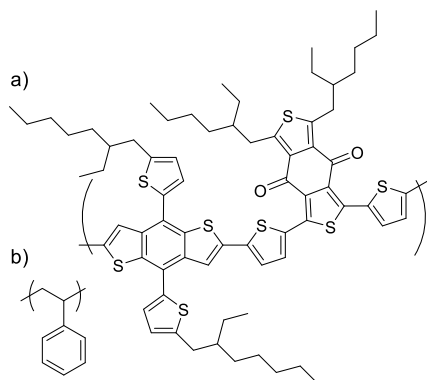


Figure 1. Chemical structures of materials employed in this study: a) PBDB-T and b) PS.

域)を示し、式1の関係から膜厚 L を用いて電気伝導率 σ が評価できる。

$$J = \sigma \frac{V}{L} \quad (1)$$

一方、高電圧側では J が V の二乗に比例する空間制限電流(space-charge limited current: SCLC)の挙動(傾き2の領域)が観測される。トラップが無視できる材料では、SCLC領域の J と V は、Mott-Gurney式にしたがう³⁾。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率であり $\epsilon_r = 2.8$ と仮定した。

ブレンド膜の正孔移動度 μ_h は、図2bに示すように、絶縁体材料であるPS組成の増加とともに向上することが分かる。マトリックスが低分子量のPBDB-T/PS-Lブレンド膜の場合、PS-Lの増加とともに移動度はやや増加したのちほぼ一定の値を示した。これに対して、マトリックスが高分子量のPBDB-T/PS-Hブレンド膜の場合、PS-Hの増加とともに移動度は2倍以上に増加したのちPS分率が80 wt%では大

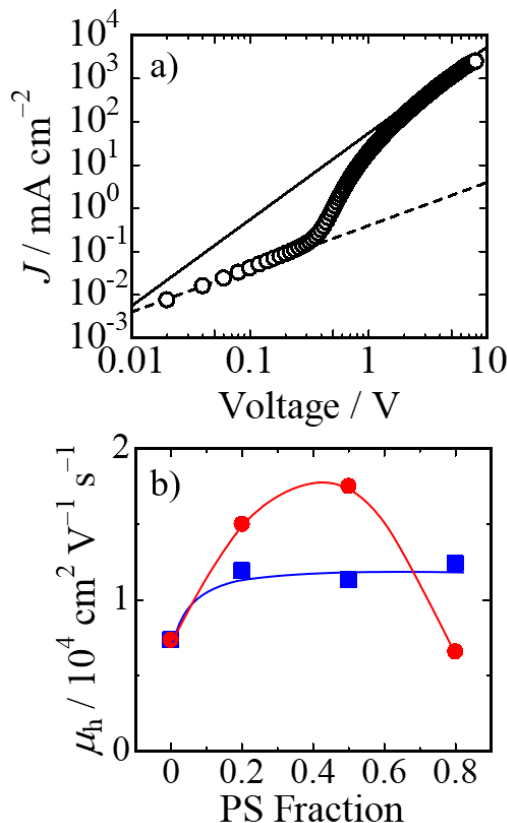


Figure 2. a) J - V characteristics of a hole-only device based on PBDB-T neat film. Broken and solid lines represent fitting lines by using equations 1 and 2, respectively. b) Hole mobility in PBDB-T/PS blend films plotted against the weight fraction of PS in the blend: blue squares and red circles represent the mobility in PBDB-T/PS-L and PBDB-T/PS-H blend films, respectively.

く減少した。したがって、絶縁体高分子として用いるマトリックスの分子量によりブレンドする共役高分子のマクロな電荷輸送特性が変化することが分かった。

3. PBDB-T/PS膜のモルフォロジー

3-1. 吸収スペクトル

PS膜中にて希釈されたPBDB-T鎖の凝集形態が組成によりどのように変化しているのかを検討するため、PBDB-Tクロロベンゼン溶液、PBDB-Tニート膜、組成5:5のPBDB-T/PSブレンド膜に対して吸収スペクトルを測定した。灰色実線はクロロベンゼン溶液中におけるPBDB-Tの吸収スペクトルであり、他の実線はPSフィルム中におけるPBDB-Tの吸収スペクトルである。スペクトル形状を比較するため400 nmでの付近の吸光度をおおむねそろえた上で、薄膜に対しては600 nmにて規格化している。0-0バンドのピーク波長を比較すると、PBDB-T溶液、PBDB-Tニート膜、PBDB-T/PS-H、PBDB-T/PS-Lブレンド膜の順に、より長波長へシフトしていることが分かる。また、各フィルムの吸収スペクトルを比較すると、0-1バンドに対する0-0バンドの強度比がこの順に増加している。したがって、PBDB-Tニート膜、PBDB-T/PS-H、PBDB-T/PS-Lブレンド膜の順にPBDB-Tの結晶性あるいは主鎖の秩序性が向上していることを示唆している⁴⁾。この結果は、PBDB-T/PS-Hブレンド膜において正孔移動度が最も高い値を示した前節の結果とは対応していない。

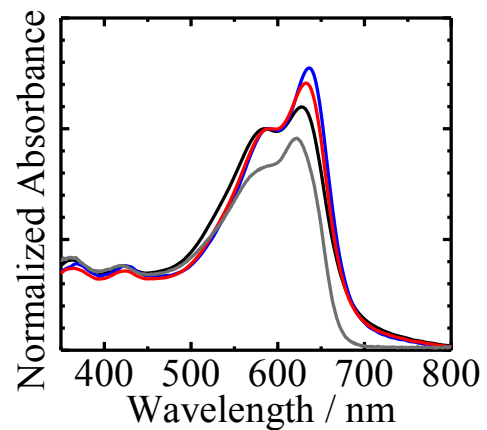


Figure 3. Absorption spectra of PBDB-T in chlorobenzene (gray line), PBDB-T neat (black line), PBDB-T/PS-H (red line), and PBDB-T/PS-L (blue line) blend films.

3-2. 2D-GIXD像

PBDB-Tニート膜、PBDB-T/PS-H、PBDB-T/PS-Lブレンド膜におけるPBDB-Tの結晶性を評価するため、各薄膜試料に対して二次元斜入射X線回折(2D-GIXD)測定を行った。図4に示すように、いずれの試料に対しても面外方向の $q_z = 17.2 \text{ nm}^{-1}$ に共役高分子の π スタック周期構造に帰す

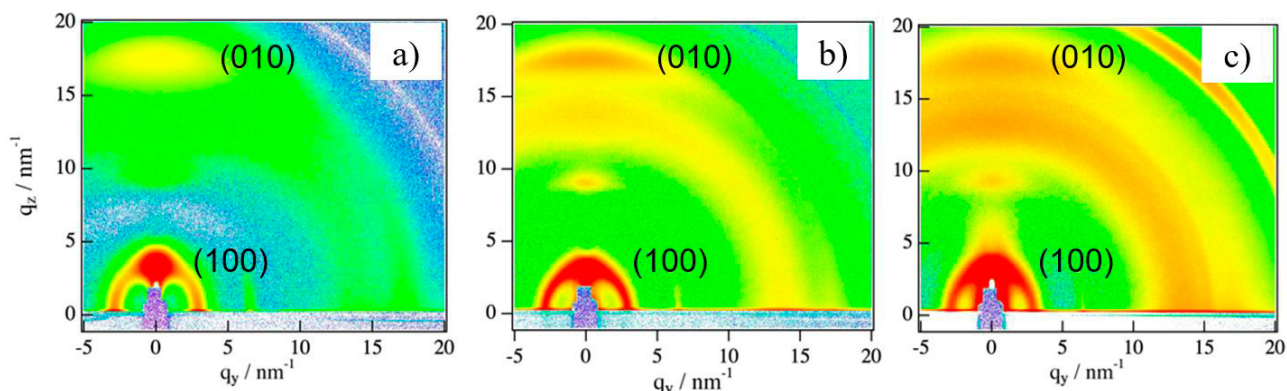


Figure 4. 2D-GIXD patterns of a) PBDD-T neat, b) PBDB-T/PS-L blend, and c) PBDB-T/PS-H blend films.

る(010)の回折ピークが、 $q_z = 3.1 \text{ nm}^{-1}$ には共役高分子のラメラ周期構造に帰する(100)の回折ピークが観測され、面間隔はそれぞれ0.35 nmおよび2.02 nmと見積もられた。面外方向に(010)および(100)の回折ピークがともに観測されたことから、Face-on配向とEdge-on配向が共存した状態であるといえる⁹⁾。また、(100)の回折ピークの半値幅よりScherrerの式を用いて結晶子のコヒーレンス長 (L_c) を見積もった結果を表1にまとめる。ここで、装置による半値幅の広がりなどの補正は行っていない。表に示すように、 π スタック方向の L_c は、PBDB-T/PS-Lブレンド膜が最も大きく、PBDB-T/PS-Hブレンド膜とPBDB-Tニート膜ではほぼ同程度である。ラメラ方向の L_c は、PBDB-T/PS-Lブレンド膜が最も大きく、PBDB-T/PS-Hブレンド膜、PBDB-Tニート膜の順に減少することが分かった。すなわち、PBDB-Tの結晶性はPBDB-T/PS-Lブレンド膜において最も高く、次いでPBDB-T/PS-Hブレンド膜が高く、PBDB-Tニート膜において最も低いことを示している。この結果は、吸収スペ

クトルの結果と一致しているものの、正孔移動度の結果とは対応していない。したがって、前節で示した電荷輸送特性は共役高分子の結晶性だけでは説明できないことを示している。

Table 1. Coherence length of PBDB-T crystallites in films.

	Coherence length L_c / nm	
	Lamella (100)	π -stack (010)
PBDB-T	4.33	1.98
PBDB-T/PS-L	13.3	2.81
PBDB-T/PS-H	7.21	1.91

4. PBDB-T/PS膜の電流計測AFM測定

PBDB-T/PSブレンド膜における局所電荷輸送特性を直接評価するために、電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM) 測定を行った。図5はPBDB-T/PS-Lブレンド膜のAFMの高さ像 (上段) とC-AFMの電流像 (下段) である。上段の高さ

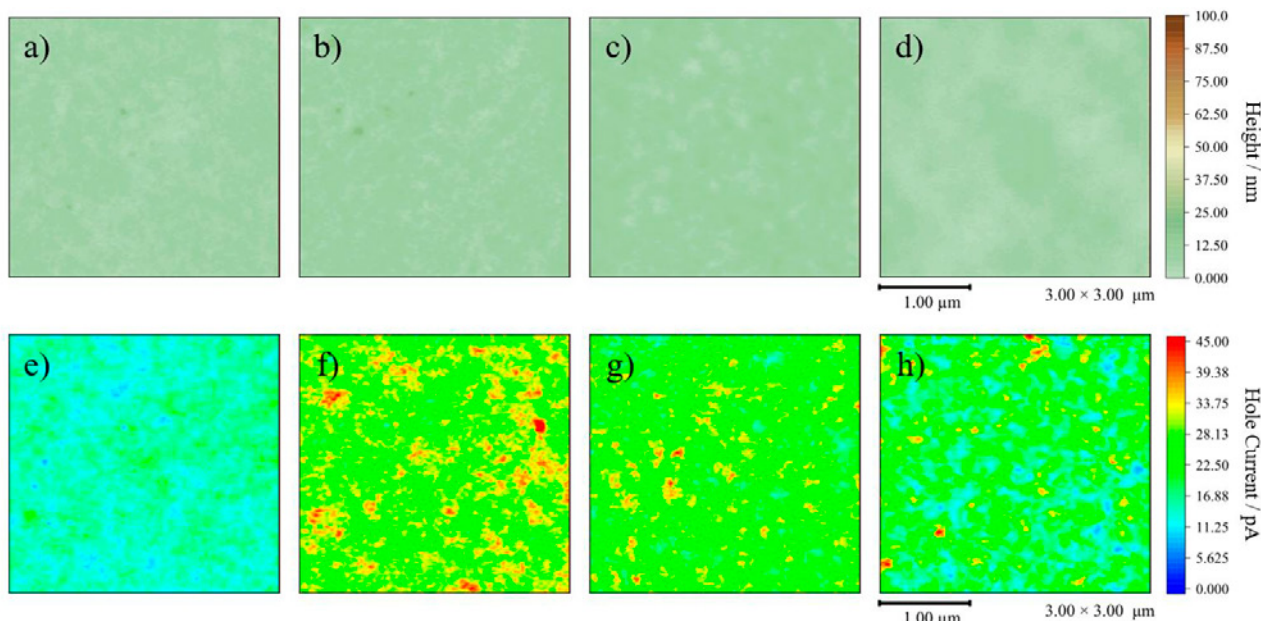


Figure 5. AFM images of PBDB-T/PS-L films with different PS fractions: a) and e) 0 wt%, b) and f) 20 wt%, c) and g) 50 wt%, and d) and h) 80 wt%. Upper and bottom images are height and hole current images, respectively.

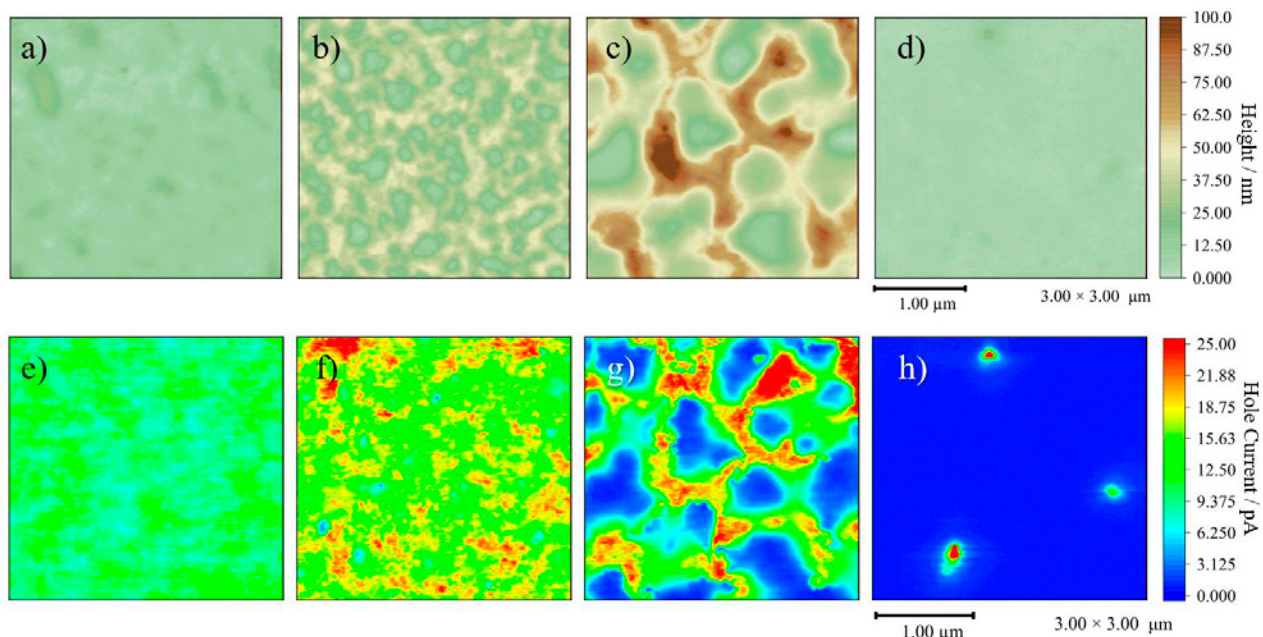


Figure 6. AFM images of PBDB-T/PS-H films with different PS fractions: a) and e) 0 wt%, b) and f) 20 wt%, c) and g) 50 wt%, and d) and h) 80 wt%. Upper and bottom images are height and hole current images, respectively.

像ではブレンド組成比によらず均一で様な像が得られており、PBDB-TとPS-Lは比較的均一に相溶していることが分かる。下段の電流像においてもところどころに電流値が高いドメインが部分的に観測されるものの比較的均一に膜全体の電流値がPSの導入とともに増大していることが分かる。また、この傾向は図2bに示すマクロな電気伝導特性の傾向と一致している。

図6はPBDB-T/PS-Hブレンド膜のAFMの高さ像（上段）

とC-AFMの電流像（下段）である。上段の高さ像ではPSの導入とともにマイクロメートルスケールの海島構造からなる相分離形態が観測されている。PSの重量比が50 wt%までは相分離構造が増大するものの80 wt%ではニート膜のような均一な形態を示している。下段の電流像においても同様に海島構造の相分離形態が観測され、膜厚の厚い島状ドメインにおいて大きな電流値が観測されている。電流値は、PSの重量比が50 wt%の時に最大であり、80 wt%では

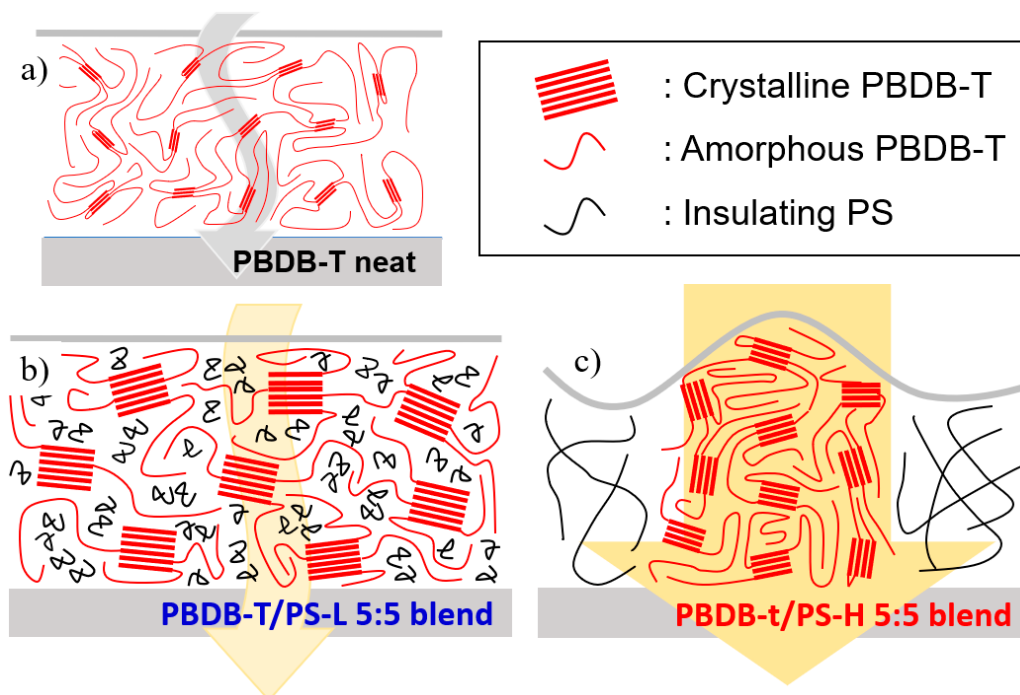


Figure 7. Schematic illustration of hole transport in a) PBDB-T neat, b) PBDB-T/PS-L blend, and c) PBDB-T/PS-H blend films.

ほぼ電流値がゼロにまで急激に低下している。この傾向は、PBDB-T/PS-Lブレンド膜と同様に、図2bに示すマクロな電気伝導特性の傾向と一致している。PS組成が80 wt%のブレンド膜において電流値がほぼゼロとなったのは、膜垂直方向にPBDD-TとPS-Hが相分離したために、PBDB-Tの電流経路が遮断されたためであると考えられる。マトリックスに用いるPSの分子量が大きい場合には相分離構造が発達し、表面エネルギーの小さな高分子が膜表面に偏析することで膜垂直方向の相分離構造を形成すると考えられる⁶⁾。

以上の結果をまとめると、PBDB-Tニート膜、PBDB-T/PS-Lブレンド膜、PBDB-T/PS-Hブレンド膜における電荷輸送性の違いは、図7に示すような、PBDB-Tの結晶化ならびに相分離構造の違いに起因していると考えられる。PBDB-Tニート膜では、PBDB-Tの結晶性が低く各結晶子は膜全体に均一に分散しているため電荷輸送は主に非晶ドメインに律速されることになる。PBDB-T/PS-Lブレンド膜では、PBDB-Tの結晶性が最も高いものの膜全体に均一に分散するため各結晶子は離れて存在しており、PBDB-Tニート膜同様に電荷輸送は主に非晶ドメインに律速されることになる。これに対して、PBDB-T/PS-Hブレンド膜では、PBDB-Tの結晶性はニート膜よりは高くPBDB-T/PS-Lブレンド膜よりは低く中程度であるものの、相分離によりPBDB-Tリッチドメインに結晶子が濃縮されているため各結晶子が近接してtie chainにより結ばれるため電荷輸送が効率よく行われると考えられる⁷⁾。

まとめ

ベンゾジチオフェンを主鎖骨格に有する結晶性の共役高分子PBDB-Tについて正孔輸送特性を検討した。その結果、PBDB-Tニート膜よりも絶縁体であるPSとのブレンド膜において移動度が向上することが分かった。低分子量のPS-Lよりも高分子量のPS-Hをマトリックスに用いた場合に、より顕著に正孔移動度が向上することが分かった。吸収スペクトルならびに2D-GIXD測定の結果では、低分子量のPS-Lとのブレンド膜においてPBDB-Tの結晶性が最も高く、次いで高分子量のPS-Hとのブレンド膜、PBDB-Tニート膜の順に結晶性は低下していることが分かった。すなわち、PBDB-Tの正孔輸送特性はPBDB-Tの結晶性では説明できない。そこで、各薄膜の局所電荷輸送特性を調べるためC-AFM測定を行ったところ、PBDB-Tニート膜とPBDB-T/PS-Lブレンド膜では均一な薄膜形態であることからPBDB-Tの結晶子が分散した状態であるため、電荷輸送は主に非晶相に律速されていると考えられる。これに対して、PBDB-T/PS-Hブレンド膜ではマイクロメートルスケールの海島構造からなる相分離形態を示し、島ドメインがPBDB-Tリッチ相を形成していることが分かった。この

PBDB-Tリッチ相において正孔輸送特性が顕著に向上していることから、PBDB-T/PS-Hブレンド膜ではPBDB-Tの結晶性はPBDB-T/PS-Lブレンド膜ほど高くはないもののPBDB-Tリッチ相にて濃縮されるため、各結晶子が近接することでtie chainにより結びつく可能性が高まり、正孔輸送特性が向上したと推察される。したがって、結晶性共役高分子に関しては相分離により結晶子を濃縮することにより電荷輸送特性を向上させることができると期待される。

参考文献

- 1) 大北英生, 入口亮, 日本化学繊維研究所第76回講演会予稿集, **76**, 1171 (2005).
- 2) H. D. Kim, R. Iriguchi, T. Fukuhara, H. Benten, H. Ohkita, *Chem. Asian J.*, **15**, 796 (2020).
- 3) M. Pope, C. E. Swenberg Eds., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, New York, 1999) 2nd ed., p. 381.
- 4) K. Midori, T. Fukuhara, Y. Tamai, H. D. Kim, H. Ohkita, *ChemPhysChem*, **20**, 2683 (2019).
- 5) I. Osaka and K. Takimiya, *Polymer*, **59**, A1 (2015).
- 6) A. C. Arias, N. Corcoran, M. Banach, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, W. T. S. Huck, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1695 (2002).
- 7) K. Gu, C. R. Snyder, J. Onorato, C. K. Luscombe, A. W. Bosse, Y.-L. Loo, *ACS Macro Lett.*, **7**, 1333 (2018).