



平成25年12月17日  
国立大学法人 名古屋大学

## 導電性高分子の微小結晶内で実現する金属状態を解明

### —有機エレクトロニクスへの応用に期待—

#### 【本研究成果のポイント】

- ・ 導電性高分子において高い電気伝導性をもたらす金属状態を実現
- ・ 高分子の結晶性と金属転移の関係を世界で初めて解明
- ・ フレキシブルな有機エレクトロニクス素子への応用に期待

#### 【概要】

名古屋大学工学研究科の黒田新一教授と田中久暁助教のグループは、ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所の渡邊峻一郎博士との共同により、有機分子である導電性高分子の微小結晶において、高い電気伝導性をもたらす金属状態の解明に成功しました。

導電性高分子は、軽量性や柔軟性、低い環境負荷などの利点から、次世代の有機エレクトロニクス材料として期待され、電気伝導度の向上を目指した材料開発が世界中で推進されています。しかし、高分子材料は電気伝導を阻害する構造の不規則性が生じやすいため、どのようなメカニズムで高伝導度が実現するのか、これまで明らかにされていませんでした。今回の研究では、高分子が結晶のように規則的に配列した領域を持つ薄膜上に、電子の授受を行うドーパント分子の自己組織化単分子膜（※1）を形成することで、高分子材料において高い電気伝導度を安定的に実現しました。高分子内に生じたキャリア（※2）の電子状態を、高感度の測定手法である電子スピン共鳴(ESR)法（※3）を用いて調べた結果、キャリアは金属に特有の伝導電子として振る舞い、それに伴い高い伝導性が実現することが明らかになりました。このような高分子の「金属状態」は、高分子が結晶化した領域のみで選択的にみられ、高分子材料の結晶性と金属状態の形成が相関性を持つことが世界で初めて明らかになりました。この成果は、より高性能の有機エレクトロニクス素子の開発を促進するものとして期待されます。

本研究成果は、文部科学省の科学研究費補助金、および村田学術振興財団の助成により得られ、平成25年12月11日にドイツの科学誌「Advanced Materials」のオンライン版(Early View)にて公開されました。

## 【背景】

近年、導電性高分子や低分子などの有機分子を用いたエレクトロニクスが、軽量・安価かつ環境負荷の小さい次世代技術として注目され、有機トランジスタや有機太陽電池、有機 EL 素子などの素子開発が世界的に展開されています。導電性高分子の研究は、白川博士らにより行われたポリアセチレン薄膜の合成や、その化学ドーピング（※4）による高い電気伝導性の発現（2000 年ノーベル化学賞）に端を発し、現在、従来に比べてはるかに高い電気的性能を示す材料が創出されています。特に、高分子を結晶のように規則的に配列させることで、高い電気伝導性が期待されるため、高分子の配列制御は素子の高性能化の重要な指針となっています。

一方で、ほとんどの高分子では、構造的な乱れを完全に抑制することは困難です。特に、化学ドーピングはドーパント分子による高分子の構造乱れを引き起こし、伝導性の低下を招きます。また、このような高分子の構造乱れは、構造と電子状態の関係を読み解くことを困難にします。例えば、マクロな電気伝導測定から高分子の電子状態を正確に知ることはできません。そのため、高分子の高伝導化のメカニズムの解明には、ミクロな観点から構造や電子状態を知ることが不可欠です。さらに、従来の化学ドーピングで指摘されてきた、ドーパント分子の脱離を伴う伝導度の低下などの問題点も克服する必要があります。

## 【研究の経緯】

名古屋大のグループでは、これまでに電子の持つ磁気モーメント（スピン）を高感度に検出できる電子スピン共鳴（ESR）法を用い、有機エレクトロニクス素子内のキャリアの電子状態をミクロに解明する新しい手法を開発してきました。この手法により、高分子の構造乱れに影響されず、分子の向き（配向）とキャリアの電子状態を同時に決定することができます。最近、米国のグループにより、フッ化アルキルシラン（FTS）分子を用いた新しいドーピング手法が提案され、有機分子に安定的に電荷生成を行うことが可能となりました（図 1）。そこで、本研究では、極めて結晶性の高い高分子である PBTTT に FTS ドーピングを行い、電気伝導度と ESR を同一試料で測定しました。その結果、高伝導状態の起源が、配向のそろった結晶領域に生成される金属状態であることを初めて解明しました。

## 【研究成果の内容】

本研究で作製した高分子薄膜は、ガラス基板上で数十ナノメートルのサイズの微結晶を形成し、ドーピング前は分子面が基板に垂直に立つ、エッジオン配向と呼ばれる配列構造をとります。高分子薄膜を FTS 分子の蒸気に曝露すると、高分子上に FTS 分子が凝集し、自己組織的に薄膜を形成します（図 1）。高分子と FTS の間で高効率の電子移動が起こり、高分子薄膜に正電荷（キャリア）が生じます。FTS ドーピングにより、高分子薄膜の電気伝導度は 5 桁（10 万倍）以上増加し（図 2）、真空中でも高伝導度が長時間持続します。

ESR 測定の結果、ドーピングによって生じたキャリアの信号が明瞭に検出されました (図 3)。ESR 信号はピーク分裂した形状を示し、スペクトルシミュレーションにより、異なる  $g$  値 (共鳴磁場) を持つ 2 種類の信号に分離されました。これらの信号は、分子面が基板に垂直に立つエッジオン配向の領域と、平行に倒れたフラットオン配向の領域から生じています (図 3 右図)。フラットオン配向は FTS による高分子の構造乱れに起因します。しかし、その割合は全体のわずか 1%未満であり、FTS ドーピングでは、高分子の結晶性がほぼ保持されることが分かりました。

ESR 信号の解析から得られる、スピン磁化率 (※5) と ESR 線幅は、キャリアの電子状態を読み解く重要な手掛かりとなります。金属の伝導電子のように非局在化したキャリアの場合、スピン磁化率( $\chi$ )は、温度に依存しない一定値 (パウリ磁化率) を示します。このとき、ESR 信号の線幅は、温度と共に増大することが知られています。今回、FTS を高濃度にドーピングすると、明瞭なパウリ磁化率や線幅の増大が観測され、高分子が金属化していることが明らかになりました。さらに、これらのパラメータの温度依存性を、異なる配向領域から表れた信号の間で比較したところ、エッジオン配向の領域のみでパウリ磁化率や、ESR 線幅の増大が確認されました (図 4)。以上の結果から、高分子の金属状態は結晶領域においてのみ選択的に起こり、高い電気伝導性をもたらすことが初めて明らかになりました。

### 【成果の意義と今後の展望】

本研究の結果は、これまで明らかにされていなかった、導電性高分子の配列構造と金属状態の相関性を明確に示しており、高伝導性の発現には結晶性の制御が重要であることが明らかになりました。さらに、電気伝導度を詳細に測定すると、単にドーピング濃度を上げるだけではなく、微結晶のサイズを大きくし、高分子薄膜の均一性を向上させることが、高い伝導性を得る上で有効であることも分かってきました。これらの指針に基づき、今後、より高性能の有機エレクトロニクス素子の実現可能になると期待されます。例えば、導電性高分子がドーピングにより脱色し、透明になる性質を利用し、折り曲げ可能なディスプレイの透明電極に利用する用途などが考えられます。今後、多様な高分子材料や低分子材料に本手法を適用することで、上記のような応用が促進されると期待されます。

【参考図】

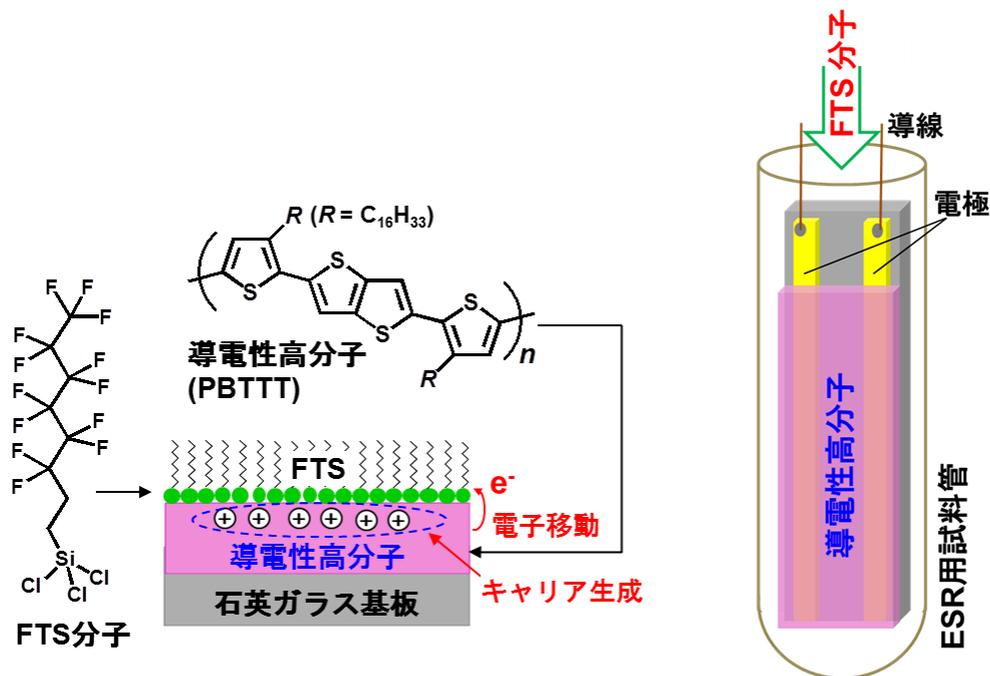


図1 (左図) 導電性高分子(PBTtT)および FTS の分子構造、および、ドーピング機構の模式図。高分子上に FTS の自己組織化膜が形成されると、接合面で電子 ( $e^-$ ) の移動が起こり、高分子に正の電荷 (キャリア) が生じる。高分子はガラス基板上で数十ナノメートルのサイズの微結晶を形成する。(右図) ESR と電気伝導測定を同時に行うための試料の模式図。ドーピングは、ESR 試料管内で高分子薄膜に FTS の気体分子を作用させることで、簡便に行うことができる。

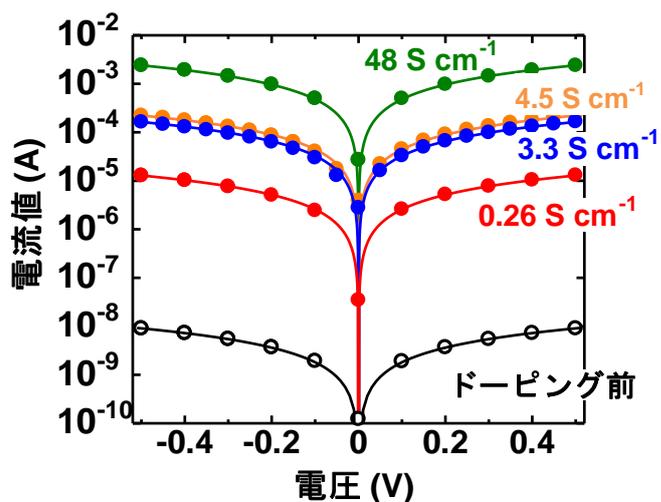


図2 FTS ドーピングによる、電流-電圧特性の変化 (対数表示)。図中の数値は、室温の電気伝導度を表す。ドーピング条件により明瞭な電流値の増大が見られ、最大でドーピング前の 10 万倍以上に増大する。

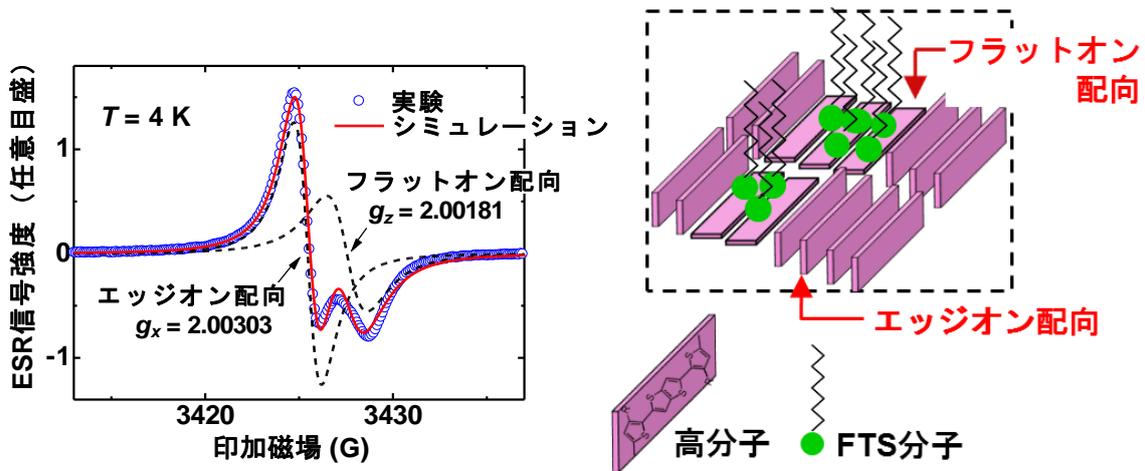


図3 (左図) FTS ドーピングされた高分子薄膜の ESR 信号と、スペクトルシミュレーションによる信号分離 (測定温度: 4 K)。磁場は基板に垂直に印加している。ESR 信号は異なる  $g$  値 (共鳴磁場) を持つ 2 つの成分に分離され、低磁場側がエッジオン配向、高磁場側がフラットオン配向の領域から生じる。(右図) FTS ドーピング後の分子配向の模式図。大部分の分子はエッジオン配向を保つが、少数の分子 (1%未満) は FTS 分子の作用により、分子面が基板の上に倒れたフラットオン配向になる。

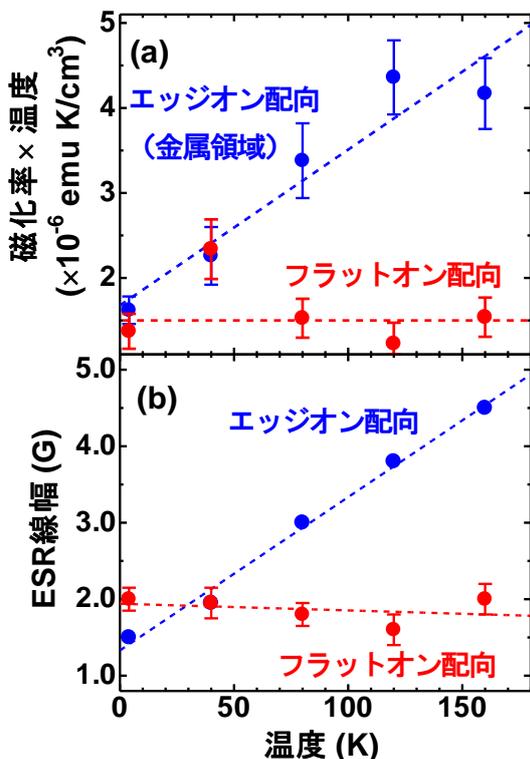


図3 (a) ESR 信号から得られたスピン磁化率( $\chi$ )の温度( $T$ )依存性。金属状態では、スピン磁化率は温度に依存しない (パウリ磁化率) ため、 $\chi$ と  $T$ の積は温度に比例して増大する。一方、局在したキャリアの場合、 $\chi$ と  $T$ の積は温度に依存しない一定値となる (キュリー磁化率)。エッジオン配向の領域のみで、金属に特有のパウリ磁化率が出ていることが分かる。

(b) ESR 信号の線幅の温度依存性。エッジオン領域では、伝導電子に特有な高温での線幅の増大が観測される (エリオット機構)。

## 【用語説明】

### ※1) 自己組織化単分子膜

分子が外場等によらず自然に凝集・組織化した結果形成される、一分子の厚さを持った薄膜のことを指す。FTS 分子はシロキサン結合を介して重合し、自己組織化単分子膜を形成することが知られている。

### ※2) キャリア

物質中で電流を担う、電荷を帯びた粒子のことを指す。

### ※3) 電子スピン共鳴 (ESR) 法

電子の持つ磁気的な性質 (スピン) により、磁場中で電子に電磁波を照射すると、スピンの向きの反転を伴う電磁波の共鳴吸収が起こる。このような磁気共鳴現象を電子スピン共鳴と呼び、非接触・非破壊でキャリアの電子状態の情報を微視的に得ることができる。また、共鳴磁場 ( $g$  値) を手掛かりに、分子の向きを決定することができる。

### ※4) 化学ドーピング

ある材料に、電子を受け取りやすい、あるいは放出しやすい分子を混ぜることで、電子の授受を行い、材料の中に正・または負の電荷を生成する手法。電子授受のために加える分子をドーパントと呼ぶ。

### ※5) スピン磁化率

磁気的性質の強さの指標で、磁場を印加した際、電子のスピンがその方向に揃う程度を表す。金属の伝導電子の場合、温度に依存しない性質を持つ (パウリ磁化率)。一方、局在電子の場合、温度に反比例する性質を示す (キュリー磁化率)。従って、磁化率( $\chi$ )と温度( $T$ )の積は、キュリー磁化率では  $T$  に対して一定となるが、パウリ磁化率では傾きを持った直線となる。そのため、両者を明瞭に区別できる。

## 【論文名】

“Microscopic Signature of Metallic State in Semicrystalline Conjugated Polymer Doped with Fluoroalkylsilane Molecules”

(フルオロアルキルシラン分子によりドーピングされた結晶性共役高分子における金属状態の微視的兆候)

ジャーナル名 : Advanced Materials

オンライン掲載日 : 2013 年 12 月 11 日