

高い分子設計自由度を活かした末端基検討による高伝導オリゴマー型有機伝導体の開発

長岡工業高等専門学校 物質工学科

小野塚 洸太

1. 背景

近年の急速な情報化社会の発展に伴ってエレクトロニクス材料の重要性はますます高まっている。中でも、柔軟性に優れ、印刷プロセス適合性のある有機伝導体は、注目を集める材料群であり、工業的に最も成功しているドーパ型ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)は、その高い導電性と溶液プロセス性により、多種多様な用途で広く使用されている。¹⁾しかしながら、高い導電性を実現するために、溶媒や強酸による後処理が必要であること²⁾や、大きな分子量分布を有しており、単結晶の作製、単結晶 X 線構造解析が困難であるため、詳細な固体中における詳細な構造情報を得ることができず、原子レベルでの伝導メカニズムの解明や、それに基づく分子設計が困難である。

2. オリゴマー伝導体と本研究の目的

本研究では、上記導電性高分子材料が抱える問題を解決する手段として、単一分子量を有するオリゴマー伝導体に着目した。オリゴマーは、精密な設計(鎖長、末端基、構成ユニット)が可能であり、単結晶の作製が可能である。これにより、工業的要求性能向上を狙った分子構造の実現、伝導度向上に有効なエネルギー準位の均一化が期待できる。また、機構解明の観点からは、単結晶構造に基づき算出したバンド構造より物性物理の学術体系を基盤とする低分子系で培われた知見に基づく伝導機構の解明が可能である。解明した導電性高分子の伝導機構を、精密な分子設計にフィードバック、分子軌道、結晶中での積層構造を制御することで、超伝導から金属、絶縁体まで、さまざまな電子状態の実現を、一連の新規分子群で実現できる可能性を秘めている。以上、特徴からオリゴマー伝導体は、可能性を秘めた材料群であるが、伝導度をはじめとした固体物性の報告例は少なく、その大部分は、大きな分子間相互作用に起因する大きなバンド幅 W ($\equiv$ 電子の動きやすさ) を有する一方、共役系が小さく分子内での電子反発 U ($\equiv$ 電子の動きにくさ) がさらに大きいため Mott 絶縁体状態であった。^{3), 4)}

本研究では、オリゴマー伝導体が抱える上記の問題を解決するために、オリゴマーの構造パラメータの1つである末端基に着目し、 U/W の減少を実現、電気抵抗率低下を目指した。高分子は一般的に、主鎖に対する末端基の割合が小さいために末端基が物性に与える影響は小さいが、本研究で着目するオリゴマーは、主鎖に対する末端基の割合が大きいため末端基によって物性を簡便にコントロールすることが可能である。本研究では、オリゴマー伝導体の一例としてドーパ型 EDOT 二量体に着目、メチルチオ (SMe) 基をメチルセレノ (SeMe) 基に重元素置換し末端基が及ぼす伝導度への影響を調べた。(図 1) 末端基を重元素置換することにより、分子軌道及び共役領域が拡張され、分子間相互作用とバンド (W) の増加、有効クーロン反発 (U_{eff}) および U_{eff}/W が減少し、伝導度が向上することが期待される。

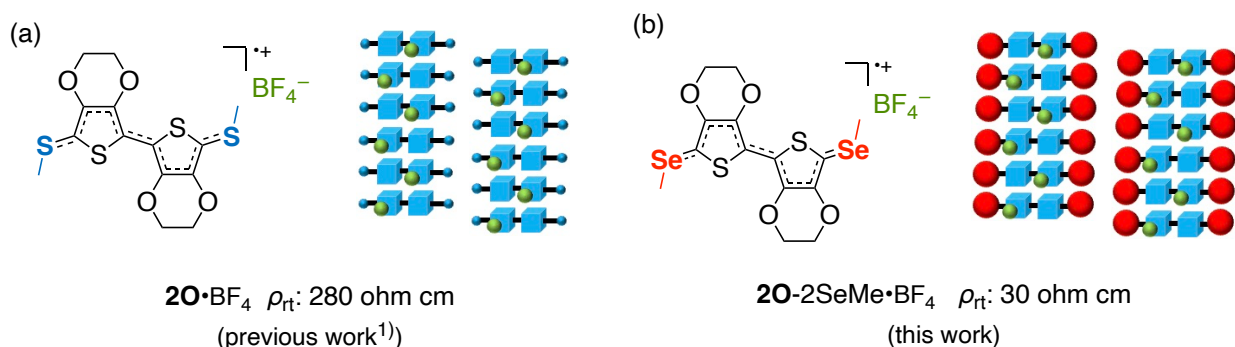


図 1 オリゴマー伝導体の分子構造 (a) $2\mathbf{O} \cdot \text{BF}_4$ (b) $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$

3. 実験方法

末端基に Se を導入したオリゴマー($2\mathbf{O}-2\text{SeMe}$)は、無置換 EDOT 二量体 ($2\mathbf{O}-2\text{H}$) を出発物質とし、 $2\mathbf{O}-2\text{H}$ を *n*-ブチルリチウムでリチオ化し、その後ジメチルジセレニドと反応させることで、2 ステップ変換で 80% の収率で合成した。(図 2)

また、 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}$ を電解酸化することにより、 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$ の単結晶を得た。合成した単結晶は針状で、暗緑色であった。

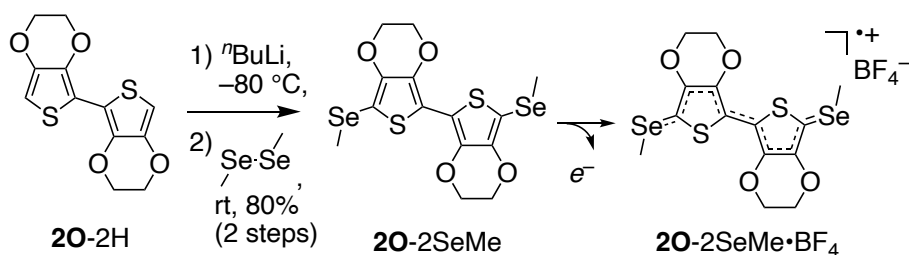


図 2 オリゴマー伝導体 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$ の合成スキーム

4. 結晶構造と第一原理計算

$2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$ の単結晶 X 線構造解析を行った結果、 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}$ と対アニオン BF_4 が 1:1 の組成を持つことが明らかとなった。また、 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$ の結晶は $2\mathbf{O} \cdot \text{BF}_4$ と同じ結晶構造であることが明らかとなった。(図 3)

単結晶構造をもとに、第一原理計算ソフトウェア OpenMX⁵⁾を用いて $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot X$ のバンド構造を行なった。その結果、フェルミレベル付近にギャップのない金属的な一次元バンド分散と状態密度 (DOS) が確認された。 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe} \cdot \text{BF}_4$ のバンド幅 (W) は 1.153 eV であり、これは $2\mathbf{O} \cdot \text{BF}_4$ の 0.998 eV よりも大きな値であった。この計算結果は、末端基の重元素置換により分子間相互作用、 W が増加したことを示唆しており、伝導度向上が期待される結果である。

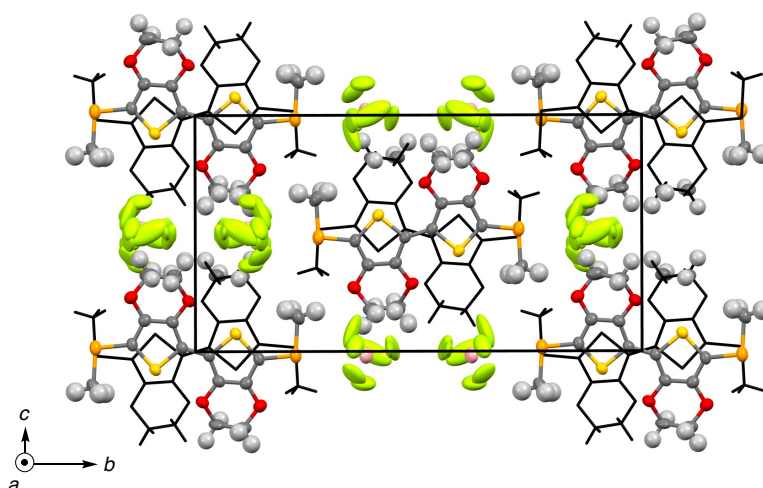


図 3 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}\cdot\text{BF}_4$ の結晶構造 黄色: S、緑: F、red: O、灰色: C、ピンク: B、オレンジ: Se、白: H.

5. 電気抵抗率測定

単結晶構造に基づく第一原理計算から示唆された U_{eff}/W の減少により、電気抵抗率 (ρ) は大幅に低下した。 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}\cdot\text{BF}_4$ の室温抵抗率 (ρ_{rt}) は $30\ \Omega\cdot\text{cm}$ であり、これは $2\mathbf{O}\cdot\text{BF}_4$

($280\ \Omega\cdot\text{cm}$) と比較して 1 桁低い値であった。また、184 K ~ 300 K の温度範囲で半導体的な挙動を示した。その活性化エネルギー (E_a) は、0.100 eV であり、 $2\mathbf{O}\cdot\text{BF}_4$ (0.177 eV) の値よりも低い値であった。

9. まとめ

本研究では、EDOT オリゴマー伝導体の末端基における重元素置換手法を確立し、末端基が与える電子構造、さらには導電性への影響を実証した。末端基を Se により重元素置換したオリゴマー伝導体 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}\cdot\text{BF}_4$ は、重元素置換によりドナー分子の共役領域を拡大し、 $2\mathbf{O}-2\text{SeMe}\cdot\text{BF}_4$ の室温抵抗率は、SMe 末端を有する既存のオリゴマー伝導体 ($2\mathbf{O}\cdot\text{BF}_4$) と比較して 1 桁低下した。この改善は、第一原理計算の結果から示唆された通り、重元素置換による共役系の拡張に起因する U_{eff}/W の低減によるものである。本研究成果は、オリゴマーの高い自由度を持つ末端基を戦略的に設計することで、オリゴマー型伝導体の構造レパートリーを拡大し、その導電特性を正確に制御することが可能とするものである。本研究をより進めることにより、多様な機能を持つ電子デバイスの開発に向けた道が開かれると期待される。

本研究成果は、以下の学術雑誌に掲載された。

” Higher conductivity in doped ethylenedioxythiophene (EDOT) dimers with chalcogen-substituted end groups”, K. Onozuka, T. Fujino,* T. Miyamoto, T. Yamakawa, H. Okamoto, H. Akiba, O. Yamamuro, E. Kayahara, S. Yamago, H. Oike, and H. Mori,* *J. Mater. Chem. C*, **12**, 13956 (2024).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所様から多大なご支援を頂きました。また、共著者の先生には多大なるご協力をいただきました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker and K. Reuter, *PEDOT | Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Pol*, CRC Press, 2010.
- 2) J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li and J. Shinar, *Polymer*, 2004, **45**, 8443–8450.
- 3) R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, M. Kawamura, T. Ozaki and H. Mori, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 6696–6700.
- 4) R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura and H. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 9130–9134.
- 5) OpenMX, <http://www.openmx-square.org/>.