室温以上で金属化する高伝導オリゴマー型有機伝導体を開発

―電子機能性を制御する新コンセプトによる有機電子デバイス開発の技術革新に期待―

物性研究所・凝縮系物性研究部門　　小野塚洸太、藤野 智子、森 初果
物性研究所・附属物質設計評価施設　　吉見 一慶、尾崎 泰助

研究の背景

有機物からなる有機伝導体材料は、現在主流のシリコンや銅や金をはじめとした金属に代表される無機半導体にはない柔軟性や溶液加工性といった特徴を持つことから注目を集める材料群である。なかでも doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)に代表される導電性高分子は、その合成の容易さと高い導電性から広く実用されている有機伝導体材料である。[1]しかしながら、高分子材料は、合成時によって生じる大きな分子量分布を有するため、伝導機構の解明や機構に基づいた設計設計が困難である。本研究では、これら課題を解決するためにオリゴマーに着目した。オリゴマーは、3 つの要素(末端基、単量体の配列、鎖長)から、高い分子設計自由度を有している。加えて、単結晶作製可能な分子量領域であることから、固体中における詳細な構造情報が取得可能であり、伝導機構の解明、材料設計が可能である。

これまでに森研究室では、3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT, **O**)オリゴマー塩 ***n*O・*X*** に関して検討してきた。[2), 3), 4)]EDOT2 量体 **2O・*X*** (*X* = BF_4, ClO_4, PF_6) は 1 eV に及ぶバンド幅(***W***)を有する一方で、その室温抵抗率は 10^3–10^5 ohm cm と高く、Mott 絶縁体状態であることが示唆された。[3)]Mott 絶縁体状態から逸脱、伝導率を向上させるために、キャリア間でのクーロン相互作用(***U***)軽減に関する 2 つの戦略をこれまで報告している。1 つ目は、1/2 占有状態からのバンドフィリング変調である。[4)] 2 つ目の戦略は、鎖伸長による ***U*** の低減効果である。これまで、鎖伸長化を目指して 3 量体塩 **3O・PF_6(CH_2Cl_2)**が合成され、その抵抗率は **2O・** PF_6 と比べ一桁程度の低下が確認された。しかしながら積層二量化が室温から観測され、バンド絶縁体であった。[3)]以上の結果から、オリゴマー型有機伝導体の高伝導度化、金属状態の実現には、共役系拡大やバンドフィリング変調による ***U*** の軽減と電子構造の次元性向上による積層二量化の抑制が挙げられる。

研究の内容と成果

U の減少には、オリゴマーの鎖長の拡大が有効であるが、EDOT 単一ユニットからなるオリゴマーは、酸化に対する不安定性、溶解性の問題から溶解性補助基の導入なしに長鎖オリゴマーを合成することは困難であった。そこで本研究では、混合配列、つまり 3,4-Ethylenedithiothiophene／3,4-(2',2'-Dimethylpropylenedioxy)thiophene(**S** ／ **P**) を活用し、固体中での分子間相互作用を阻害する溶解性補助

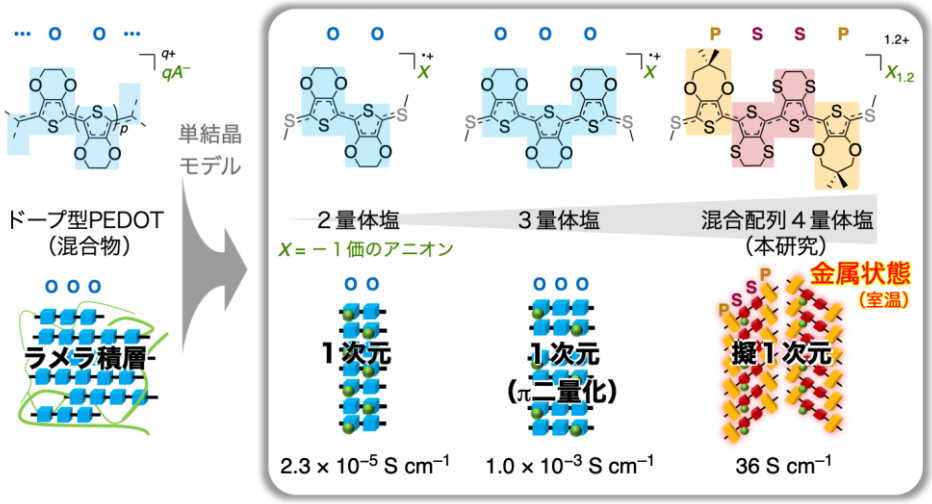

図 1： ドープ型 PEDOT をモデルとした単結晶性オリゴマー型伝導体の構造と室温伝導度

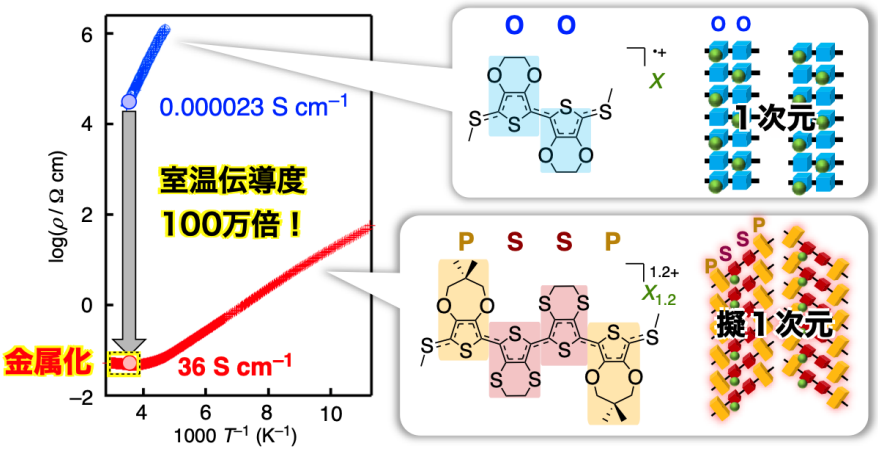

図 2 : 2O・(PF$_6$)と 4PS・(PF$_6$)$_{1.2}$(solvent)$_m$ の構造(右)とその抵抗率の温度依存性(左)。

基の導入なしに長鎖したオリゴマー設計し、新規に合成した。中性の **4PS (P-S-S-P)** では、共役系の切断されたねじれ構造をとる **S-S** 構造を中央部に導入することで、安定性・溶解性を付与することができる。このねじれ構造は酸化によって解消される。また、嵩高いユニット **P** を両末端に導入することで、電子構造の次元性の向上による二量化の抑制、過剰アニオンが存在できる空間を創出によるバンドフィリング変調を達成した(図 1)。**4PS** の合成は、**P** に Tributyltin を導入し、これとジブロモ化した **S** ユニット二量体とのクロスカップリング反応、メチルチオ化により、**4PS** を S ユニット 2 量体から 5 段階の総収率 23% の収率で合成した。

続いて、**4PS** に対する定電流電解酸化法により酸化することで **4PS**・(PF$_6$)$_{1.2}$(solvent)$_m$ の単結晶を作製した。ICP、EDX、元素分析から、組成はドナーとアニオンが 1 : 1.2 であった。このことから、**4PS**・(PF$_6$)$_{1.2}$(solvent)$_m$ は 1/2 占有状態からホープドープされていると考えられる。加えて結晶中、ドナー同士が傾斜しながら等間隔に π 積層しており、積層二量化は確認されなかった。バンド計算を行ったところ、主に積層方向にバンド分散した擬 1 次元的なバンド構造(W = 0.41 eV)が得られ次元性の獲得が確認された。積層方向に対する室温抵抗率は 36 S/cm と **2O**・PF$_6$ と比べて 6 桁小さい値であった。室温から 67 K の範囲では半導体的挙動が観測されたが、280 K 以上の高温領域では、金属的な伝導挙動が確認された(図 2)。室温において IR 反射スペクトルを測定すると、低エネルギー領域において立ち上がるプラズマエッジが観測され、光学測定の結果からも室温付近において金属状態であることが確認された。本研究は、単結晶性 EDOT 系オリゴマー型有機伝導体で、金属状態が確認された初めての例である。

まとめと今後の展望

本発表の結果は、オリゴマーの特徴である分子設計自由度であるユニットの種類および配列によって、固体状態における立体空間と電子機能を制御できることを実証したものであり、伝導体材料開発における新しいコンセプトを実現したものである。このコンセプトによって、有機伝導体材料開発における新たな潮流が生まれることが予期される。さらにこうした、構造が明確で、分子設計度に優れ、レアメタルフリーで安価な原料から合成できる新種の伝導体材料の実現は、有機電子デバイス開発の技術革新をもたらしうるものと考えられる。

謝辞

本研究成果は、亀山亮平大学院生(研究当時)、出倉駿特任助教(研究当時、現: 東北大学助教)、分子科学研究所、中村敏和チームリーダー、東京大学新領域創成科学研究科、宮本辰也助教、山川貴士大学院生、岡本博教授、リガク株式会社佐藤寛泰研究員の共同研究によるものである。本研究は、JST さきがけ「物質探索空間の拡大による未来材料の創製」(研究者：藤野智子、課題番号：JPMJPR22Q8)、JSPS 科学研究費助成事業(研究代表者 森初果、課題番号：JP16H04010/JP17K18746/JP21K18597/JP22H00106；研究代表者 藤野智子、課題番号 JP21K05018；研究代表者 出倉駿、課題番号:JP20K15240)、JSPS 特別研究員(研究者：小野塚洸太、課題番号: JP23KJ0577)、MEXT 科学研究費助成事業新学術領域研究：「水圏機能材料：環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」(研究代表者：藤野智子、課題番号：JP20H05206/JP22H04523)、「ハイドロジェノミクス」(研究代表者：森初果、課題番号：JP18H05516：A03-2)、MEXT「マテリアル先端リサー

チインフラ」事業（課題番号 JPMX1222MS1002）、公益財団法人　内藤記念科学記念財団（研究代表者：藤野智子）、池谷科学技術振興財団研究助成（研究代表者：藤野智子）、花王芸術・科学財団（研究代表者：藤野智子）、野口遵研究助成金（代表代表者：出倉駿）、科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業（研究代表者：小野塚洸太）の支援により実施されました。

掲載論文

K. Onozuka, T. Fujino*, R. Kameyama, S. Dekura, K. Yoshimi, T. Nakamura, K. T. Miyamoto, T. Yamakawa, H. Okamoto, H. Sato, T. Ozaki, H. Mori* "Metallic State of a Mixed-Sequence Oligomer Salt That Models Doped PEDOT Family" (2023) *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 15152–15161.

参考文献

(1) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (7), 481–494.

(2) Kameyama, R.; Fujino, T.; Dekura, S.; Kawamura, M.; Ozaki, T.; Mori, H. The Simplest Model for Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): Single-Crystalline EDOT Dimer Radical Cation Salts. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (22), 6696–6700.

(3) Kameyama, R.; Fujino, T.; Dekura, S.; Mori, H. Conjugation Length Effect on the Conducting Behavior of Single-Crystalline Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene) (*n*EDOT) Radical Cation Salts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (16), 9130–9134.

(4) Kameyama, R.; Fujino, T.; Dekura, S.; Imajo, S.; Miyamoto, T.; Okamoto, H.; Mori, H. Band-Filling Effects in Single-Crystalline Oligomer Models for Doped PEDOT: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Dimer Salt with Hydrogen-Bonded Infinite Sulfate Anion Chains. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (19), 7543–7551.