

Title	導電性有機物質の合成・物性および応用
Author(s)	城田, 靖彦; 中野, 英之; 野間, 直樹
Citation	大阪大学低温センターだより. 1992, 79, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7916
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

導電性有機物質の合成・物性および応用

工 学 部 城田靖彦・中野英之・野間直樹 (吹田4266)

1950年代に有機半導体の研究分野が拓かれて以来、電子伝導性有機物質に関する研究は約40年間に飛躍的な発展を遂げ、現在では低温で超伝導を示す低分子系有機物質や室温で鉄に匹敵する高い導電性を示す有機高分子が知られている。電子伝導性有機物質における低次元性に由来する特異な電子的挙動ならびに伝導機構の解明および材料としての応用に対する興味がこの分野の発展のdriving forceとなった。¹⁻⁴⁾

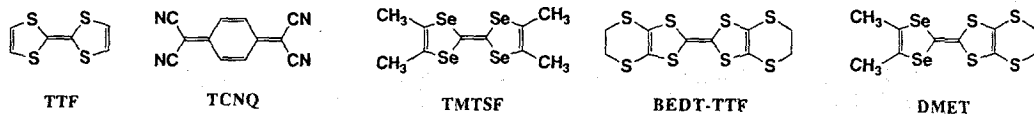
本稿では、電子伝導性有機物質に関する研究の発展と動向について簡単に触れながら、われわれの研究室で行っている「新しいタイプの導電性有機低分子錯体および導電性高分子の合成、物性および機能材料への応用」に関するこれまでの研究の一端を紹介させていただく。

1. 低分子系導電性物質

一般に、有機物質における導電性は、低分子、高分子を含めて電荷移動錯体、イオンラジカル塩、金属錯体の部分酸化物など電荷移動型物質群に認められる。電荷移動の達成は、チャージキャリア生成のための重要な条件である。

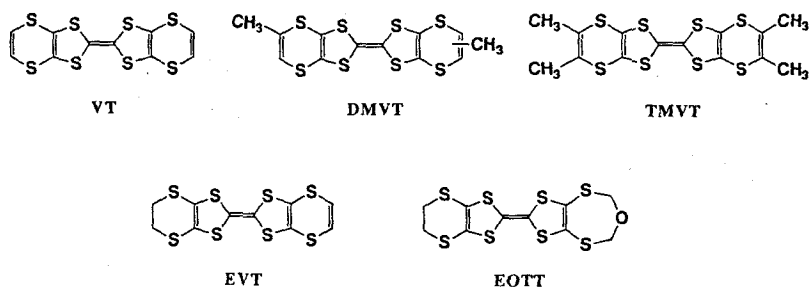
1973年にテトラチアフルバレン (TTF) とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) との電荷移動錯体の単結晶が高い導電性を示し、室温から58Kまで金属的挙動を示すことが発見されて以来、「合成金属」の名のもとに活発な研究が展開された。

TTF-TCNQ錯体は、結晶中でTTF分子同士あるいはTCNQ分子同士が互いに π 電子を重ね合わせるように等間隔に積み重なったカラム構造をとっており、このカラムの方向に電導経路が形成された擬一次元電導体である。一般に、一次元の金属は不安定であり、低温にすると各分子がその位置をフェルミ面の周期性に合致するように変形して絶縁化する (パイエルズ転移) か、電子のスピンがフェルミ面の周期性に合致するように秩序化し、スピン密度波 (SDW) を発生して絶縁化してしまう。TTF-TCNQ錯体は、室温から約60Kまで金属的な挙動を示すが、58Kでパイエルズ転移を起こして絶縁体に転移してしまう。このような転移を抑えるためには、カラム方向だけでなくカラムに垂直な方向にも電導経路を形成して次元性を増大させる必要がある。このような観点から、TTFのイオウ原子をよりファンデアワールス半径の大きなセレン原子に置き換えたテトラメチルテトラセレンフルバレン (TMTSF) や、ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン (BEDT-TTF)、ジメチル (エチレンジチオ) ジセレンジチアフルバレン (DMET) のような分子内に多数のカルコゲン原子を有するTTF誘導体が合成され、それらのイオンラジカル塩が研究された。1980年、初めての有機超伝導体が電気化学的結晶成長法によって得られるイオンラジカル塩 (TMTSF)₂PF₆について見出された。その後、BEDT-TTF, DMETのイオンラジカル塩についても低温で超伝導体となることが報告された。これら



のイオンラジカル塩の結晶中には、ファンデアワールス半径の和よりも短い分子間カルコゲン-カルコゲン接触が多数存在していて二次元的なネットワークが形成されており、その結果一次元電導体に特有の金属-絶縁体転移が抑えられ、低温で超伝導体に転移すると考えられている。

われわれは、BEDT-TTF錯体における多形をなくす観点から、ビス(ビニレンジチオ)テトラチアフルバレン(VT)およびその誘導体DMVTおよびTMVTを合成し、これらを電子供与体とする電荷移動錯体ならびにイオンラジカル塩の物性について検討を行った。また、新しい高導電性有機錯体の開発を目指して、新規非対称型TTF誘導体、4,5-エチレンジチオ-4',5'-ビニレンジチオテトラチアフルバレン(EVT)^{6,6)}および4,5-エチレンジチオ-4',5'-(2-オキサトリメチレンジチオ)テトラチアフルバレン(EOTT)^{6,7)}等を合成し、これらのイオンラジカル塩について検討した。



1-1 電荷移動錯体

VT, DMVT, TMVTを電子供与体、TCNQ、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(F_4 TCNQ)を電子受容体とする電荷移動錯体を合成し、その加圧成形試料の電導度を測定した(表1)。⁸⁾TTF-TCNQ錯体が室温で高い電導度を示すのに対し、VT, DMVT, TMVTのTCNQ錯体はいずれも絶縁体である。これは、TTFにくらべてVT, DMVT, TMVTの電子供与性が小さいため、赤外吸収スペクトルから見積ったTCNQ錯体における電荷移動量は約0.2で小さく、電導を担うキャリアが少ないことに起因すると考えられる。一方、TTF- F_4 TCNQ錯体は低い電導度を示すのに対し、VT, DMVT, TMVTの F_4 TCNQ錯体はいずれも室温で $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^6 \text{Scm}^{-1}$ の高い電導度を示す。このことは、TCNQより電子受容性の大きい F_4 TCNQを用いた場合には、TTF錯体では電荷移動量が

表1 電荷移動錯体の室温電導度

電荷移動錯体	室温電導度/ Scm^{-1}
$(VT)_2(F_4TCNQ)$	6.3
$(DMVT)_3(F_4TCNQ)_2$	1.0
$(TMVT)(F_4TCNQ)$	3×10^3

きすぎるのに対し、VT、DMVT、TMVT錯体では、適度な電荷移動量となるため高い電導性を示すと考えられる。本研究結果は、電子供与体と電子受容体の組み合わせにおける電荷移動量が電導性に大きな影響を与えることを明確に示している。

1-2 イオンラジカル塩

電気化学的結晶成長法により合成したVTのイオンラジカル塩単結晶の多くは、室温で $10^0 \sim 10^2 \text{Scm}^{-1}$ の高い電導度を示す。これらのうち VT_2PF_6 は、室温から180Kまで金属的挙動を示し、180Kで金属から絶縁体に転移する。 VT_2PF_6 の結晶構造解析ならびにバンド計算の結果、この錯体は擬一次元的な電導体であり、そのため低温で絶縁体に転移すると考えられる。⁹⁾

合成した新規な非対称型ドナー分子であるEVT, EOTTのイオンラジカル塩はいずれも $0.1 \sim 170 \text{Scm}^{-1}$ の高い電導度を示す。^{6,10)}これらのうち EVT_2ReO_4 は、極低温(4.2K)まで金属状態を維持した。また、EOTTのイオンラジカル塩のうち、 Br_3 塩、 IBr_2 塩、 AuBr_2 塩、 AuI_2 塩は金属的挙動を示す。これらのうち Br_3 塩、 AuBr_2 塩はそれぞれ251K、210Kで絶縁体に転移するが、 IBr_2 塩、 AuI_2 塩は極低温(4.2K)まで金属状態を維持した(図1)。^{7,10)} $\text{EOTT}_2\text{IBr}_2$ の結晶においては、ファンデアワールス半径よりも短い分子間硫黄-硫黄接触による二次元的なネットワークが形成されており、このため一次元金属に特有な金属-絶縁体転移が抑えられ、極低温まで金属状態を維持すると考えられる。

表2 イオンラジカル塩の室温電導度と電導度の温度依存性

イオンラジカル塩	室温電導度/ Scm^{-1}	温度依存性
VT_2PF_6	20	金属 ($T_{M-I}=180\text{K}$)
VT-I_3	130	金属 ($T_{M-I}=70\text{K}$)
VT-ClO_4	38	金属 ($T_{M-I}=250\text{K}$)
EVT_2PF_6	0.76	半導体 ($E_a=0.14\text{eV}$)
EVT_2AsF_6	0.19	半導体 ($E_a=0.08\text{eV}$)
EVT_2ReO_4	50	金属
EOTT_2PF_6	0.29	半導体 ($E_a=0.04\text{eV}$)
EOTT-Br_3	40	金属 ($T_{M-I}=251\text{K}$)
$\text{EOTT}_2\text{IBr}_2$	55	金属
$\text{EOTT}_2\text{AuBr}_2$	17	金属 ($T_{M-I}=210\text{K}$)
$\text{EOTT}_2\text{AuI}_2$	170	金属

T_{M-I} : 金属-絶縁体転移温度
 E_a : 電導の活性化エネルギー

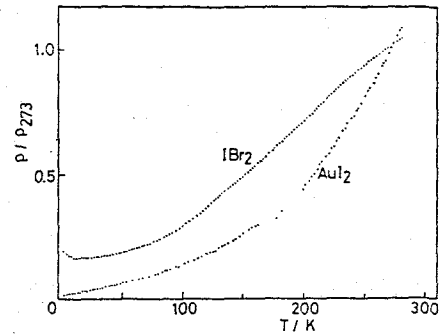
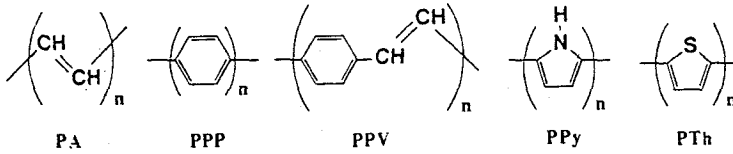


図1 $\text{EOTT}_2\text{IBr}_2$ および $\text{EOTT}_2\text{AuI}_2$ の抵抗率の温度依存性

2. 高分子系導電性物質と機能材料への応用

高分子において電荷移動を達成するためのプロセスをドーピングと呼んでいる。ドーピングの手法として、化学的ドーピング、電気化学的ドーピングおよびイオン注入がある。1977年、ポリアセチレン(PA)が化学的ドーピングにより金属的な導電性を示すことが報告され、注目を集めた。また、1979年、ピロールの電解酸化重合によって生成するポリピロール(PPy)に金属的導電性($\sim 10^2 \text{Scm}^{-1}$)が見いだされ注目を集めた。これらの研究を契機として、ポリ(p-フェニレン)(PPP)、ポリ(p-フェニレン

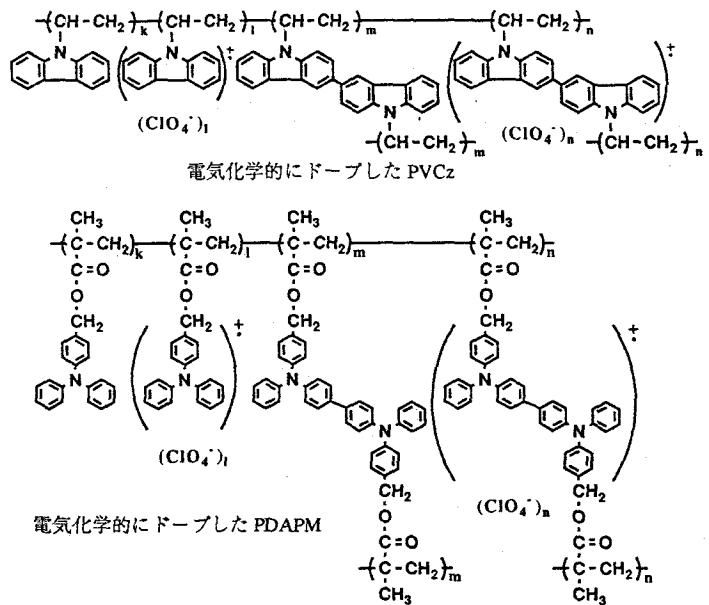
ビニレン) (PPV)、ポリチオフェン (PTh) など直鎖状全 π 共役系高分子ならびにそれらの誘導体に
関する研究が基礎、応用の両面から活発に展開されるようになった。



われわれは、新規な導電性高分子の開発を目的として π 電子系側鎖基を有する非共役系高分子の電気
化学的ドーピングによる絶縁性高分子から導電性高分子への変換、ならびに得られた高分子の構造、物
性および機能材料への応用を検討した。¹¹⁾ π 電子系側鎖基を有する非共役系高分子は、物質の多様性、
安定性、易加工性、光導電性、標準酸化還元電位がドーピング率によって変化しないなどの特長を有し
ており、光・電子機能材料、とくに、二次電池電極材料、光電変換材料への応用に興味もたれる。

2-1 π 電子系側鎖基を有する非共役系導電性高分子の構造と電導度

π 電子系側鎖基を有する非
共役系高分子の電気化学的ドー
ピングによって得られる導電
性高分子の構造は、支持電解
質のアニオン部をドーパント
とするイオンラジカル塩で、
一部架橋構造を有している。
例えば、ポリ(N-ビニルカル
バゾール) (PVCz) の場合に
は、カルバゾール環の3-位置、
ポリ[4-(ジフェニルアミノ)
フェニルメチルメタクリレ
ート] (PDAPM) の場合には、
ベンゼン環のp-位置で架橋
が起こっている。¹²⁻¹⁴⁾



電気化学的にドーピングした非共役系高分子は、半導性を示し、それらの室温電導度は、カルバゾール環
を側鎖に有する高分子では $\sim 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ 、^{12,13)} PDAPMでは 10^{-7}Scm^{-1} 、¹⁴⁾ ポリ(3-ビニルペリレン) (PVPe) に
ついては $\sim 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ ^{15,16)}である。これらの高分子における電気伝導の活性化エネルギーは、0.2~0.5eV
であった。¹¹⁻¹⁶⁾

2-2 π 電子系側鎖基を有する非共役系導電性高分子の機能材料への応用

(1) 二次電池電極材料：導電性高分子の最も注目された応用のひとつは、二次電池電極材料としてで
ある。ポリアセチレンが二次電池の電極材料として用いられることが1981年に報告されて以来、導電性

高分子を用いる二次電池は、軽量、高エネルギー密度の電池として注目を集め、全 π 共役系高分子について研究が行われた。

全 π 共役系高分子に対して、 π 電子系側鎖基を有する非共役系高分子は、原理的に100%のドーピングが可能であり、また、標準酸化還元電位がドーピング率によらず一定であるため、これらを二次電池電極材料に用いると、放電電圧の平坦性が期待できる。¹⁷⁾このような考えに基づいて、PVCzあるいはPVPeおよびそれらとグラファイトの複合電極を正極とするリチウム二次電池を作製し、それらの充放電特性を検討した。¹⁷⁻¹⁹⁾作製した電池は、PVCzを用いた場合には 0.6mAcm^{-2} 、PVPeを用いた場合には 0.8mAcm^{-2} の電流密度においても良好な放電電圧の平坦性および繰り返し安定性を示し、いずれも90%以上のクーロン効率を示し、 π 電子系側鎖基を有する非共役系高分子は新しいタイプの二次電池電極材料として機能することが示された。

(2) 光電変換材料：有機物質を用いる光電変換素子は、軽量、大面積化が可能、材料選択の容易さなどの点で魅力があり注目されている。有機材料を用いる光電変換素子の変換効率、まだ無機材料を用いる場合に比べると相当低いが、研究の進展とともに向上がなされている。有機材料では無機半導体と異なってエネルギーバンド構造をとらない場合が多く、界面での空間電荷層形成に関与する不純物やキャリア生成に関与する不純物など不明な点がいくつかある。現在の研究状況は高性能な光電変換素子をつくるためのステップとして、現象の解明と機構の理解に主眼が置かれている。

われわれは、界面の空間電荷層形成に関与する不純物が特定できる不純物有機半導体を合成するとともに、変換効率向上のためにバルク抵抗を小さくするという観点から、 π 電子系側鎖基を有する絶縁性光導電性高分子を電気化学的ドーピングによって半導性高分子に変換した薄膜の光電変換特性について研究を行った。^{11,14,20,21)}また、有機pnヘテロ接合を利用する光電変換素子についても検討した。²²⁾電気化学的にドーピングしたPVCzあるいはPDAPMをAlとAuではさんだショットキー型光電変換素子は、Alと高分子との界面に形成されているショットキー障壁に基づく整流性を示す。膜厚 $3\mu\text{m}$ のドーピングしたPVCz（ドーピング率：24%）を用いた素子では、Al電極から 334nm の単色光（照射光強度： 3.5mWcm^{-2} ）を照射した場合、透過した光に対する変換効率 η' は0.1%であった。高分子中にベリレン系顔料あるいはキノロン系顔料を分散させることにより、ドナー・アクセプター相互作用でキャリアの光生成を起こさせるとともに、紫外領域だけでなく、 $400\sim 600\text{nm}$ の可視領域に感度をもたせることができる。電気化学的にドーピングしたPDAPM（ドーピング率：40%、膜厚： $0.5\mu\text{m}$ ）の場合、 470nm の単色光照射（透過光強度 $10.5\mu\text{Wcm}^{-2}$ ）により $\eta' = 3.2\%$ が得られた。²¹⁾有機光電変換素子に関する研究はこれまでポリアセチレンやポリチオフェンについて行われてきたが、本研究は、有機光電変換素子の材料探索と機構解明に関しての新しいアプローチである。²³⁾

参考文献

- 1) 城田靖彦, 静電気学会誌, 9, 87-96 (1985).
- 2) 城田靖彦, 電気化学および工業物理化学, 54, 302-306 (1986).
- 3) 城田靖彦, 高分子, 35, 372-375 (1986).

- 4) 城田靖彦, 海外高分子研究, 249-252 (1987).
- 5) H. Nakano, K. Miyawaki, T. Nogami, Y. Shirota, S. Harada, and N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 2604 (1989).
- 6) H. Nakano, S. Ikegawa, K. Miyawaki, K. Yamada, T. Nogami, and Y. Shirota, Synth. Met., **41-43**, 2409 (1991).
- 7) H. Nakano, K. Yamada, T. Nogami, Y. Shirota, A. Miyamoto, and H. Kobayashi, Chem. Lett., **1990**, 2129.
- 8) S. Iwasaka, T. Nogami, and Y. Shirota, Synth. Met., **26**, 177 (1988).
- 9) H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Nakamura, T. Nogami, and Y. Shirota, Chem. Lett., **1987**, 559.
- 10) H. Nakano, K. Miyawaki, T. Nogami, Y. Shirota, S. Harada, N. Kasai, A. Kobayashi, R. Kato, and H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 2281 (1990).
- 11) Y. Shirota, N. Noma, Y. Shimizu, H. Kanega, I.-R. Jeon, K. Nawa, T. Kakuta, H. Yasui, and K. Namba, Synth. Met., **41-43**, 3031 (1991).
- 12) H. Kanega, Y. Shirota, and H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 158.
- 13) Y. Shirota, N. Noma, H. Kanega, and H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 470.
- 14) Y. Shirota, N. Noma, and H. Mikawa, Synth. Met., **18**, 399 (1987).
- 15) I.-R. Jeon, N. Noma, and Y. Shirota, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **190**, 1 (1990).
- 16) I.-R. Jeon, N. Noma, and Y. Shirota, Polym. J., **24**, 273 (1992).
- 17) T. Kakuta, Y. Shirota, and H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 470.
- 18) Y. Shirota, T. Nogami, N. Noma, T. Kakuta, and H. Saito, Synth. Met., **41-43**, 1169 (1991).
- 19) I.-R. Jeon, N. Noma, and Y. Shirota, Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 1062 (1992).
- 20) Y. Shirota, T. Kakuta, H. Kanega, and H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 1201.
- 21) K. Namba, H. Yasui, N. Noma, and Y. Shirota, Polym. Prep. Jpn., **39**, 3450 (1990).
- 22) 広田展章, 野間直樹, 城田靖彦, 井内一史, 宮崎元, 高分子論文集, **47**, 539 (1990).
- 23) 城田靖彦, 高分子, **38**, 346 (1989).