

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655108

研究課題名（和文）ポリチオフェンまわりの精密空間設計による電気伝導メカニズムの解明

研究課題名（英文）Unveiling conduction mechanism of polythiophenes through designing space around the conjugated polymer backbone

## 研究代表者

杉安 和憲（SUGIYASU KAZUNORI）

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80469759

研究成果の概要（和文）：ポリチオフェンは最もよく研究されてきた導電性高分子のひとつである。応用範囲が広い材料であるからこそ、その基礎的な知見を得ることは極めて重要であり、実験および理論の両面から様々な議論が行われている。本研究では、特殊構造ポリチオフェンを用いて、ポリチオフェンの電気伝導メカニズムに関する新しい知見を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Polythiophenes are important class of conducting polymers; not only application research of organic electronics but also basic research on the conduction mechanism have been developed. In this study, we synthesized new polythiophenes with unique structures to unveil the conduction mechanism of polythiophenes.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、ポリチオフェン、導電性高分子、電気伝導メカニズム

## 1. 研究開始当初の背景

ポリチオフェンは最もよく研究されてきた導電性高分子のひとつである。様々な置換基の導入法が既に確立されており、また最近では重合における立体規則性や分子量分布の制御も可能となってきた。構造および機能が精密設計されたポリチオフェンは、そのまま有機半導体デバイスの主役として用いられている。例えば、有機薄膜トランジスタや、太陽電池、有機 EL 材料としての応用が活発に行われている。このようにポリチオフェンを用いた実用的な研究が幅広く展開される中で、ポリチオフェンの電気伝導メカニズムに関する研究も地道に行われている。応用範囲が広い材料であるからこそ、その基礎的な知見を得ることは極めて重要であり、実験および理論の両面から

様々な議論が行われている。

特に議論の対象となっている点として、以下の2点が挙げられる。

## （1）分子鎖内伝導と分子鎖間伝導の寄与：

ポリチオフェンは1次元の共役系を有し、薄膜状態ではこれらが積み重なったラメラ状会合体を形成する。この薄膜状態において、荷電キャリアは分子鎖内と分子鎖間の両方を移動できるが、それぞれの寄与を別個に調べるのが難しい。

## （2）ドーピングレベルに応じたキャリア種の変遷：

ドーピングレベルが変化することによってキャリア種は変遷する。理論計算といくつかの実験データからキャリア種に関する知

見が得られつつあるが、この過程は非常に複雑であり、その解釈が難しい。

これら2点について、まず、分子間相互作用の寄与を除外することができれば、議論がシンプルになる。得られた知見は、有機デバイス中のポリチオフェンの電気伝導メカニズムをそのまま反映することはないが、ポリチオフェンの本質的な特性を示す重要な知見となる。また、分子間相互作用が可能なポリチオフェンと分子間相互作用の寄与が除外されたポリチオフェン（本研究）とを比較することによって、間接的に分子間相互作用の重要性を評価することができる。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまで実験的にアプローチすることが極めて困難であった導電性高分子の本質を解明するものである。すなわち、「導電性高分子の電気伝導メカニズムにおいて、高分子鎖内のバンド伝導と高分子鎖間のホッピング伝導では、どちらの寄与がどの程度支配的か?」「ポリチオフェン中に発生するキャリア種は何か?」という難題にチャレンジする。これを明らかにすることができれば、既に成熟しつつあるかに見える有機エレクトロニクス分野に、新しいアイデアと大きなブレークスルーをもたらすと期待される。すなわち、基礎から応用に至るまで、極めて普遍的な重要研究課題に挑戦する。

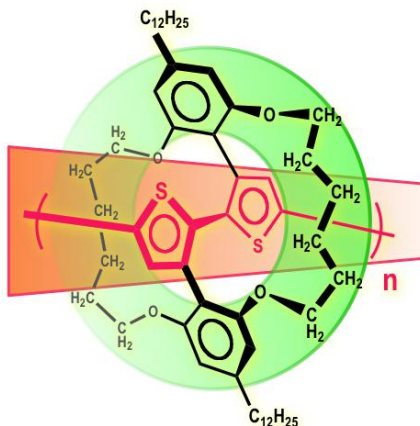


図1 絶縁被覆されたポリチオフェンの構造

## 3. 研究の方法

本研究では、我々が独自に設計・合成した「絶縁被覆ポリチオフェン」を用いる。このポリチオフェンは、図1の通り、ポリチオフェン主鎖が分子レベルで絶縁層によって覆われている。一見するとポリロタキサン構造のようであるが、ポリチオフェン主鎖と環状分子は共有結合で連結されており、構造的な欠陥が全くない。環状分子がポリチオフェン主鎖を完全に覆うため、固体状態においても全く $\pi$ - $\pi$ スタッキングしない（あたかも電気コードのように絶縁被膜されている）。特筆すべきは、環状分子がポリチオフェン主鎖の2面角を平面に固定することであり、これによって極めて発達した共役系が構築される。すなわち、このポリチオフェンは、完全に平面でありながら全く $\pi$ - $\pi$ スタッキングしない。従って、平面性の効果と $\pi$ - $\pi$ スタッキングの効果を別個に議論することを可能とする、ほとんど唯一の材料である。

ポリチオフェンのドーピング過程を調べるためには、そのドーピングレベルを精密に制御する必要がある。そこで、本研究では、絶縁被覆ポリチオフェンを電極上で直接重合し、電気化学的にドーピングレベルを精密制御しながら、種々のスペクトル的手法によって、生じたキャリア種を特定することとした。図2に本研究で用いたモノマー分子の構造を示す。

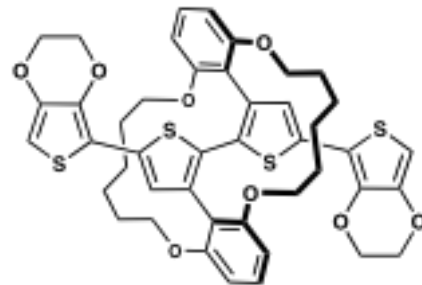


図2 本研究で用いたモノマー (1)

## 4. 研究成果

モノマーの電界重合によって電極上にポリチオフェンのフィルムを作製した(図3)。このポリチオフェンは、立体的に孤立化されており $\pi$ - $\pi$ スタッキングできない。また、ポリチオフェン主鎖の2面角が平面に固定されており、極めて発達した共役系を有する。したがって、このポリチオフェンを電気化学的にドーピングしながら種々のスペクトル測定を行うことによって、まっすぐなポリチオフェン1本の中に生成するキャリア種を特定することができる。

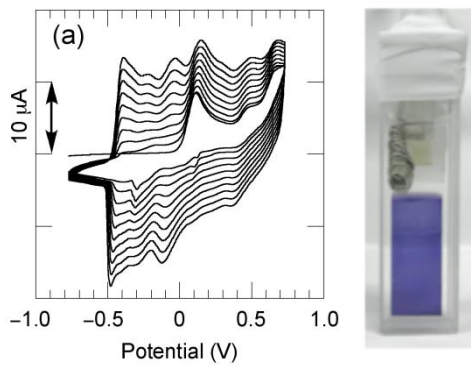


図3 1の電界重合:右の写真はITO電極上で形成したポリ(1)薄膜

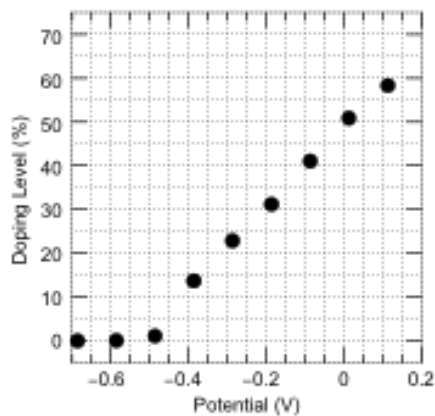


図4 ポリ(1)薄膜の電気化学ドーピング過程における電気化学ポテンシャルとドーピングレベルの関係

得られた薄膜の吸収スペクトルおよびクロノアンペロメトリー測定から、電気化学ポテンシャルとドーピングレベルの関係を算出した(図4)。

図4の結果を踏まえた上で、ポリ(1)を電気化学的にドーピングしながら、ESRスペクトル、ラマンスペクトル、紫外-可視-近赤外吸収スペクトルを測定した。

ポリ(1)は、極めて明瞭なスペクトロエレクトロケミストリーを示した。その過程は3段階に分けることができた(図1 青→緑→赤の各領域)。

ドーピング初期(青色領域)では、ESR強度の上昇と1005 nm付近のポーラロン吸収帯の増加が見られた。さらなるドーピングで、ESR強度が減少し始め、ポーロンの吸収が減少した(緑色領域)。最終的にはESRシグナルの消失に伴い、1240 nm付近にバイポーラロンに由来する吸収帯が

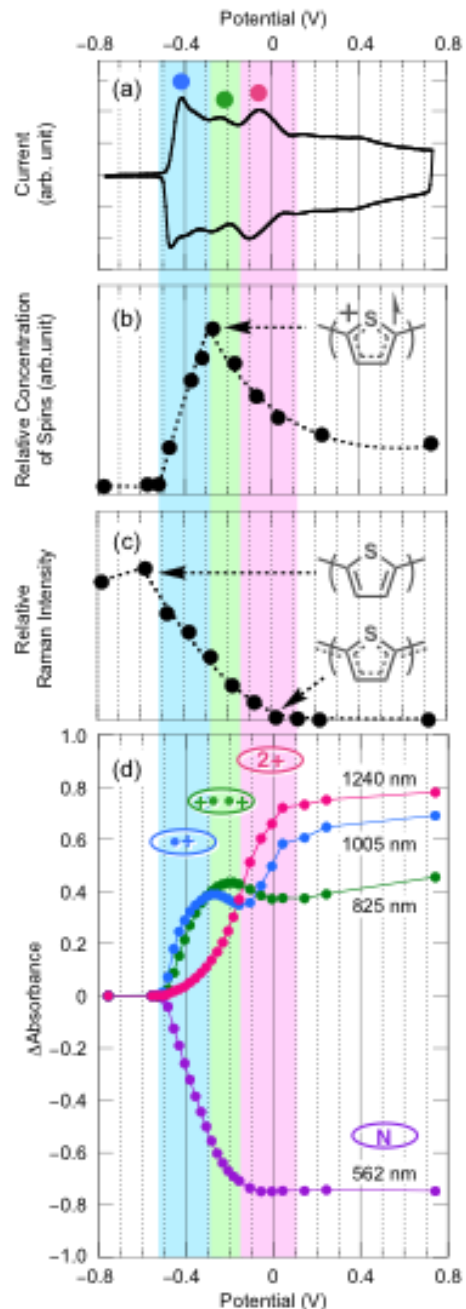


図5 電気化学ドーピング過程:(a)サイクリックボルタモグラム(b)ESR強度(c)ラマン散乱強度(1381 cm<sup>-1</sup>)(d)吸光度(測定波長は図中に表記の通り)

増加した(赤色領域)。ポリ(1)は分子間相互作用の寄与を除外できるため、 $\pi$ ダイマーの生成を考慮しなくても良い。したがって、緑色の領域のキャリア種はポーラロンペアに帰属することができる。

ポーラロンペアは、オリゴチオフェンを用いた系統的な研究によって提案されてきたキャリア種であるが、ポリチオフェンについてはほとんど議論されてこなかった。

今回、特殊構造ポリチオフェンを用いることによって初めて明確に確認された。この結果は、キャリアの生成および安定性に対して、分子間相互作用が強く影響を及ぼしていることを間接的に示している。

さらに重要なことに、これらのスペクトル変化は図4の関係を用いることによって、ドーピングレベルと関連づけることができる。例えば、ポーラロンペアがバイポーラロンへ変遷する（緑色から赤色）電位は、約 $-0.2$  Vであり、この値はドーピングレベルが30%であることに対応する（図4）。すなわち、チオフェンが約7つ繰り返す共役系に2つの電荷が非局在化する場合にポーラロンペアがバイポーラロンへと変遷することを意味している（ $2/7 \approx 30\%$ ）。この結果は、計算化学的に求められた値とおおよそ一致した。

以上のように、特殊構造ポリチオフェンを用いることによって、ポリチオフェンの電気伝導メカニズムに関する新しい側面が明らかにされた。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計3件）

1) Y. Ouchi, K. Sugiyasu, S. Ogi, A. Sato, M. Takeuchi

“Synthesis of Self-Threading Bithiophenes and their Structure-Property Relationships Regarding Cyclic Side-Chains with Atomic Precision”

*Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 75.

（査読有り）

2) R. Shomura, K. Sugiyasu, T. Yasuda, A. Sato, M. Takeuchi

“Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of Charge Carriers within Isolated Planar Polythiophene”

*Macromolecules*, **2012**, *45*, 3759.

（査読有り）

3) S. Ogi, K. Sugiyasu, M. Takeuchi

“Synthesis and Fluorescence Resonance Energy Transfer Properties of an Alternating Donor-Acceptor Copolymer Featuring Orthogonally Arrayed Transition Dipoles along the Polymer Backbone”

*ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 1199.

（査読有り）

〔学会発表〕（計9件）

1) 杉安和憲, Pan Chengjun, 竹内正之

“ $\pi$ - $\pi$ スタッキングできない共役系高分子の熱成形性と発光特性”（口頭）

第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈

川工科大学, (2013年3月29日)

2) 杉安和憲, Pan Chengjun, 竹内正之

“ $\pi$ - $\pi$ スタッキングできない共役系高分子の熱成形性と発光特性”（口頭）

日本化学会第93春季年会, 同志社大学, (2013年3月23日)

3) K. Sugiyasu, R. Shomura, M. Takeuchi

“Charge Carrier Generation and Transportation along Isolated Planar Polythiophenes”（口頭）

IKCOC-12, Kyoto, (2012年11月16日)

4) K. Sugiyasu, R. Shomura, Y. Ouchi, M. Takeuchi

“Charge Carrier Generation and Transportation within a Single Planar Polythiophene”（口頭）

IUMRS-ICEM2012, Pacifico Yokohama, (2012年9月26日)

5) 杉安和憲, 正村亮, 竹内正之

“まっすぐなポリチオフェン1本の中のキャリア生成”（口頭）

第61回高分子討論会, 名古屋工業大学, (2012年9月21日)

6) K. Sugiyasu

“Designing Space around  $\pi$ -Conjugated Molecules”（口頭）

221<sup>st</sup> Electrochemical Society Meeting, Seattle, USA (2012年5月10日)

7) 杉安和憲

“ $\pi$ 共役系分子まわりの精密空間設計”（口頭）

日本化学会第92春季年会, 慶応義塾大学, (2012年3月25日)

8) 杉安和憲, 正村亮, 竹内正之

“孤立化ポリチオフェン内における荷電キャリア生成”（口頭）

第59回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, (2012年3月17日)

9) K. Sugiyasu

“Insulated polythiophene wires endowed with high intrawire hole mobility”（口頭）

第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜開港記念会館, (2011年12月20日)

〔その他〕

ホームページ等

物質・材料研究機構 高分子材料ユニット  
有機材料グループ

<http://www.nims.go.jp/macromol/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉安 和憲 (SUGIYASU KAZUNORI)

独立行政法人物質・材料研究機構

高分子材料ユニット

有機材料グループ・主任研究員

研究者番号：80469759

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし