

令和 6 年 9 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01992

研究課題名(和文) 混合伝導性高分子材料の構造物性相関：電気化学トランジスタ特性の分子論的理解

研究課題名(英文) Structure-property relationship in mixed conducting polymers

研究代表者

山本 俊介 (Yamamoto, Shunsuke)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70707257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：イオンと電子の両方を伝導する「混合伝導性高分子」は、神経模倣素子やバイオセンサへの応用が期待されています。混合伝導性高分子薄膜の物性を制御するためには、電子(正孔)輸送を担う共役主鎖のみならずイオン輸送を担う非晶質部位を含めた薄膜構造を分子レベルで理解することが必要です。本研究では新たな分光法および顕微鏡による直接観察法によって明らかにし、分子の集合構造を明らかにするための方法論を確立することができました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混合伝導性高分子を用いた新規電子デバイスを構築する上で、本成果は材料設計、素子設計、素子作製の各段階における、設計指針を与えることができます。すなわち、どのような高分子材料を設計し、どのように高分子を集合させれば所望の特性(例えば動作速度)が得られるかを分子レベルの描像に基づいて予測することにつながります。

研究成果の概要(英文)：Mixed-conducting polymers, which conduct both ions and electrons, have potential applications in neuromimetic devices and biosensors. In order to control the properties of mixed-conductivity polymer thin films, it is necessary to understand the structure of the thin films at the molecular level, including not only the conjugated main chains responsible for electron (hole) transport but also the amorphous moieties responsible for ion transport. In this study, new spectroscopic and microscopic direct observation methods were used to clarify and establish a methodology to reveal the molecular assembly structure.

Translated with DeepL.com (free version)

研究分野：高分子物性化学

キーワード：導電性高分子 電気化学トランジスタ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イオンの注入・抽出によって電子伝導性を変調 (= 電子イオン相関) 可能な「混合伝導性高分子」が注目され、電気化学トランジスタ (OECT) 素子のチャンネル層に应用され、神経模倣素子やバイオセンサへの応用が期待されている。この素子では図 1a に示すようにゲート電極への電圧印加によって電解液からイオンが注入され、素子が ON 状態から OFF 状態へスイッチされる。応用研究も盛んで、代表者はこれまでに Cambridge 大学での在外研究において OECT の神経模倣素子応用 [1] やバイオセンサ応用 [2] を進めてきた (図 1b)。

[1] Yamamoto *et al.* *ACS Appl. Electron. Mater.* 2020, 3, 7454. (代表者が筆頭かつ責任著者) この成果は日刊工業新聞 (2020.7.1) 「神経のように動く電子素子」に掲載。

[2] Yamamoto *et al.* *Adv. Mater.* 2020, adma202004790.

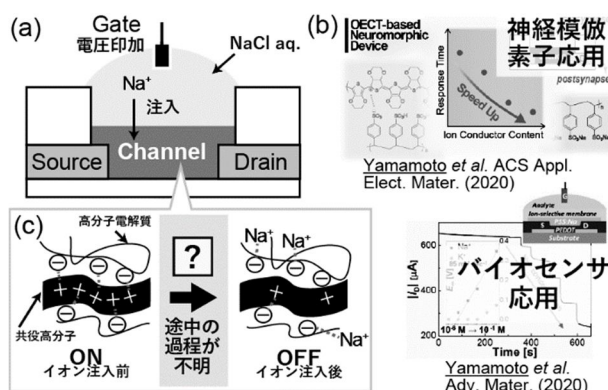


図 1. (a)混合伝導性高分子を用いた OECT 素子、(b)応用展開、(c)動作原理となる電子イオン相関過程の模式図。応用研究は進む一方動作原理の分子論的理解が発展途上である。

一方で動作原理の理解は十分ではない。現状では図 1c のように始状態と終状態しか理解されておらず、その間にいかなる過程を経るかが不明である。電子イオン相関過程では「高分子膜へのイオンの出入り」という物質移動現象が関与する。このため自由体積の大きな非晶相が本質的役割を果たす。しかしながら、多くの既往研究が電子側 (ホッピング伝導とその場となる結晶相の構造解析) に力点を置いた固体物理的なアプローチを取っていた。

2. 研究の目的

本研究は、代表的な混合伝導性高分子 PEDOT:PSS を中心とし、純イオン伝導高分子 PSS のアルカリ金属塩 (PSS-M) や各種の機能性高分子をブレンドした系を主な対象とする。この系はイオン伝導体の添加に伴って電子・イオンの応答速度を自在制御できることを代表者が確認している。また、PEDOT 共役鎖の結晶化度は低く、実験室 XRD 測定では弱い回折しか与えない。このため、イオン伝導を担う PSS に加えて電子伝導を担う PEDOT のパッキング・分子配向の把握にも非晶相解析が必須となる。そこで非晶相の解析が可能な赤外多角入射分解分光 (MAIRS) を併用した構造解析と in-situ 分光によるイオン注入・抽出過程を観測する。

3. 研究の方法

(詳細は後日再提出する予定である)

【概要】 PEDOT:PSS に PSS-Na を添加した系についてスピンコート膜を作製し、MAIRS 測定、in situ 固体 NMR 測定、ならびに X 線吸収分光 (XAFS) を実施した。

4. 研究成果

(詳細は後日再提出する予定である)

【概要】 MAIRS 法を用いることで、ドーパされた PEDOT 鎖上にあるポーラロンの異方性を評価することができた。この結果は in situ 固体 NMR、XAFS 測定の結果と一致することを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sambe Kohei, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Matsuda Wakana, Shimada Kazuki, Tsujita Kanae, Maruyama Shingo, Yamamoto Shunsuke, Seki Shu, Matsumoto Yuji, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 146
2. 論文標題 Carrier Transport Switching of Ferroelectric BTBT Derivative	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8557 ~ 8566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.4c00514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke	4. 巻 9
2. 論文標題 Materials aspects of PEDOT:PSS for neuromorphic organic electrochemical transistors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Flexible and Printed Electronics	6. 最初と最後の頁 013001 ~ 013001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2058-8585/ad2daf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sambe Kohei, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Matsuda Wakana, Miura Riku, Tsujita Kanae, Maruyama Shingo, Yamamoto Shunsuke, Seki Shu, Matsumoto Yuji, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Ferroelectric Organic Semiconductor: [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene-Bearing Hydrogen-Bonding -CONHC14H29 Chain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 58711 ~ 58722
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.3c14476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Miyako Ryusei, Maeda Ryota, Ishizaki Yuya, Mitsuishi Masaya	4. 巻 308
2. 論文標題 Dip Coating of Water Resistant PEDOT:PSS Films Based on Physical Crosslinking	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecular Materials and Engineering	6. 最初と最後の頁 2300247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/mame.202300247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke	4. 巻 72
2. 論文標題 Polymer-based neuromorphic devices: resistive switches and organic electrochemical transistors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer International	6. 最初と最後の頁 609 ~ 618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pi.6520	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizaki Yuya, Watanabe Akito, Yamamoto Shunsuke, Mitsuishi Masaya	4. 巻 5
2. 論文標題 Controlling Resistive Switching Modes of Ferrocene-Containing Polyelectrolyte Layer-by-Layer Nanofilms	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3957 ~ 3964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c00644	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lyu Dongxun, Jin Yanting, Magusin Pieter C. M. M., Sturmiolo Simone, Zhao Evan Wenbo, Yamamoto Shunsuke, Keene Scott T., Malliaras George G., Grey Clare P.	4. 巻 22
2. 論文標題 Operando NMR electrochemical gating studies of ion dynamics in PEDOT:PSS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 746 ~ 753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-023-01524-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Kai Hiroyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Wettability Patternable Hybrid Polymer Films Based on TiO ₂ and Fluorinated Polymer for Bioelectronics Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201736 ~ 2201736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201736	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Polyrvas Anastasios G., Han Sanggil, Malliaras George G.	4. 巻 8
2. 論文標題 Correlation between Transient Response and Neuromorphic Behavior in Organic Electrochemical Transistors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2101186 ~ 2101186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.202101186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishizaki Yuya, Yamamoto Shunsuke, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 37
2. 論文標題 pH-Responsive Ultrathin Nanoporous SiO ₂ Films for Selective Ion Permeation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5627 ~ 5634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 混合伝導性高分子材料を用いた有機電気化学トランジスタ
3. 学会等名 M&BE6月研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 導電性高分子を用いた神経模倣素子
3. 学会等名 Tristarセミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Nanoscale Integration of Metal-Organic Frameworks on Polymer Films
3. 学会等名 ICOMF18 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Organic Electron-Ion Mixed Conducting Polymer Materials and Their Device Application
3. 学会等名 GPChem kickoff symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 電子とイオンを操る高分子材料と電気化学トランジスタ素子
3. 学会等名 M&BE新分野開拓研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 高分子材料を用いた神経模倣素子の作製と特性制御
3. 学会等名 JOEM 第258回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Molecular Orientation in Organic Mixed Conducting Polymer Films
3. 学会等名 InnoLAE2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 イオン・電子混合伝導性高分子における電荷キャリア変換
3. 学会等名 2023年度繊維学会東北・北海道支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto, George Malliaras
2. 発表標題 Controlling the Neuromorphic Behavior of Organic Electrochemical Transistors
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Yamamoto
2. 発表標題 Neuromorphic and Bioelectronics Applications of Polymer Based Organic Electrochemical Transistors
3. 学会等名 The international conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本俊介、甲斐洋行
2. 発表標題 親撥パターンニング可能な高分子ハイブリッド膜の作製とデバイス応用
3. 学会等名 第 8 3 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 電気化学トランジスタにおけるイオン拡散と素子特性 ~ハイドロゲル膜としての視点から~
3. 学会等名 第 7 1 回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金田一修平、山本俊介、三ツ石方也
2. 発表標題 温度応答電気化学トランジスタの作製と素子特性
3. 学会等名 第 7 1 回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本俊介、金田一修平、松原亮介、三ツ石方也
2. 発表標題 PEG系架橋剤を用いた有機電気化学トランジスタ素子の作製
3. 学会等名 第 7 0 回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 Polymer-Based Organic Electrochemical Transistors for Bioelectronic Applications
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本俊介、都隆誠、石崎裕也、前田諒太、三ツ石方也
2. 発表標題 ディップコート法による水不溶性PEDOT:PSS膜の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本俊介
2. 発表標題 高分子薄膜と錯体化学 ～ナノ集積法を中心にした研究例の紹介～
3. 学会等名 第11回錯体化学若手の会Web勉強会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本俊介、George G. Malliaras
2. 発表標題 混合伝導性高分子を用いた神経模倣素子の応答時定数制御
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本俊介、George G. Malliaras
2. 発表標題 高分子ブレンドを用いた電気化学トランジスタの応答時定数制御
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	University of Cambridge		