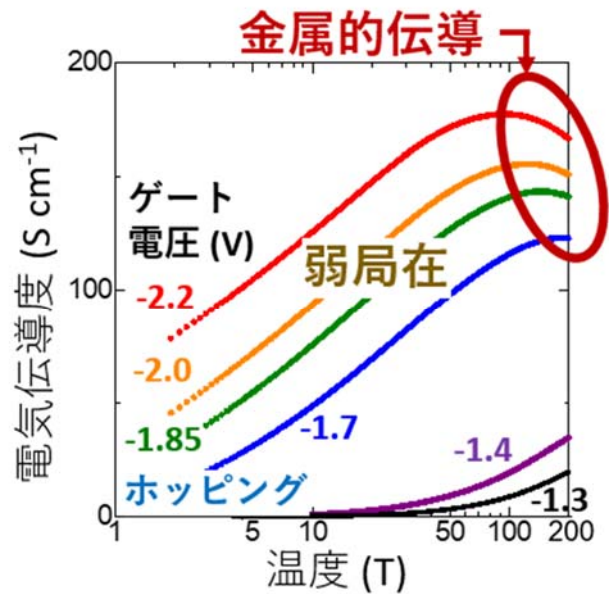
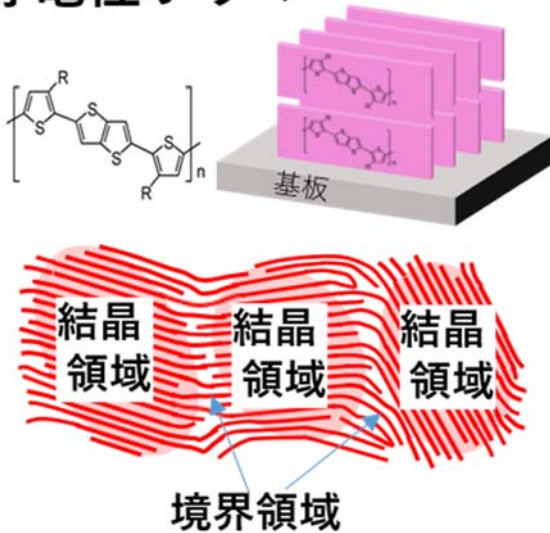


導電性ポリマー



導電性ポリマーはどのように電気を流すのか ～ IoT 社会を支えるフレキシブルデバイスへ前進 ～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の伊東 裕 准教授、田中 久暁 助教、竹延 大志 教授らの研究グループは、導電性プラスチック（ポリマー）が電気を流すメカニズムを解明し、ポリマー薄膜の電気伝導を自在にコントロールしつつ電子機能を引き出す可能性を切り拓きました。

導電性ポリマーは多彩な応用が期待されますが、乱れを含んだポリマー薄膜の電気伝導を正確に理解することは従来極めて困難でした。本研究では、分子配列の秩序が極めて高い高分子薄膜に電解質を用いて高濃度に電荷を導入することで、半導体から金属的挙動を示すまで電気伝導性を自在にコントロールすることに成功しました。また、磁場と組み合わせた詳細な実験により、金属的な伝導をもたらす電子の波が薄膜中に広がるメカニズムを初めて明らかにし、従来明らかにされてこなかった伝導特性を向上させるための薄膜の構造条件を特定することに成功しました。この成果は、電気伝導特性のみではなく、温度差から発電する熱電変換性能を制御する上で重要な知見となることもわかり、IoT 社会の実現に向け高分子を用いた柔らかいエレクトロニクスのがりが期待されます。

この研究成果は、2021年1月8日付（日本時間1月8日19時）英国科学雑誌「Communications Physics」オンライン版に掲載されました。

【ポイント】

- ・電荷濃度の精密制御により、「高結晶性」ポリマーの電気伝導を金属的状態まで制御。
- ・「結晶内」と「結晶間」の電気伝導メカニズムを磁場効果を用いて初めて解明。
- ・高性能材料の開発につながり、フレキシブルなエレクトロニクスの発展に期待。

【研究背景と内容】

プラスチックの一種である導電性ポリマーは、軽量・安価でフレキシブルな電子材料として期待されています。特に、人体と外気の温度差により発電する熱電変換素子は、IoT社会を支える膨大な電子機器の新しい電源として注目を集めています。ポリマー材料は人体への毒性が低いいため、従来材料に比べこのような「ウェアラブル」な素子応用に適しています。しかし電気伝導率や熱電変換性能はまだ十分ではなく、大幅な特性改善が課題となっています。

ポリマー薄膜中には、図1に示すように、ポリマー鎖の向きが揃い結晶化した「結晶領域」と、分子の配列が乱れた非晶質の「境界領域」が混在しています。このような構造であるが故にすぐれた柔軟性を示すのですが、その反面こういった複雑系の電気伝導のメカニズムを理解することは困難であり、これまで十分な解釈がなされてきませんでした。研究グループは先行研究において、結晶領域が極めて発達したポリマー（PBTTT）を用いて境界領域の寄与を低減させた結果、電荷導入（ドーピング）に伴いポリマー薄膜に金属的な電気伝導性を発現させることに成功しました。さらに、電気伝導性が半導体（絶縁体）的な挙動から金属的な挙動に変化する際に、熱電変換の発電性能が最大化することを見出し、境界領域の制御が電気伝導や発電性能の向上に重要であることを指摘しました。

さらなる性能向上のためには、電荷導入によって結晶領域と境界領域の電気伝導特性がどのように変化してゆくかの詳細な情報が不可欠です。本研究では、研究グループは以下に示すように電気伝導率の磁場依存性を測定することでその評価が可能であることを見出し、導電性ポリマーの性能向上につながる薄膜構造制御の指針を得ることに成功しました。

本研究では、先行研究と同様に、極めて結晶性の高い導電性ポリマーであるPBTTTに対し、「電解質ゲート法」と呼ばれる電荷注入手法を用います。電解質ゲート法は、図2に示すように、正負の可動イオンを含む電解質をポリマー薄膜上に滴下し、ゲート電圧 (V_g) によって正（負）イオンを高分子膜内へ駆動し、高分子に電子（正孔）を導入する手法です。この手法は極めて高い濃度まで電荷の導入が行え、材料の性質を広範囲に精密にコントロールできる強力な方法です。

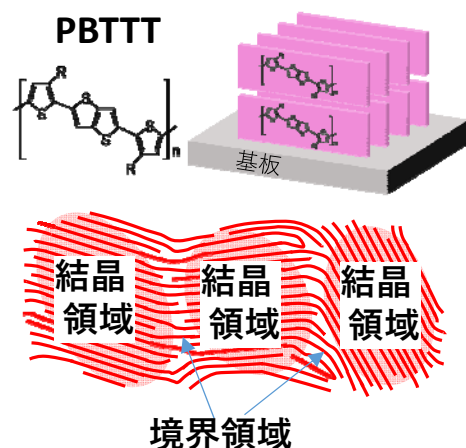


図1 PBTTTの結晶領域における層状規則構造と、薄膜構造の模式図。(赤色の線が個々のポリマーを表す)

図3に、ゲート電圧印加に伴う電気伝導率の変化を低温まで測定した結果を示します。負のゲート電圧 (V_g) の増加により電荷濃度が増大し、電気伝導率 (σ) は上昇します。特に、高いゲート電圧領域では温度 (T) の低下に伴い σ が上昇する、金属的な振る舞いがみられます。金属的な挙動は、「境界領域」も含めて電子波が広がった状態が実現していることを意味しており、ポリマー薄膜では大変珍しい現象です。しかし、温度やゲート電圧の低下により、温度低下とともに σ が減少する半導体（絶縁体）挙動に変化します。半導体領域では、電子波の広がりが抑制されますが、その起源が「結晶領域」にあるのか「境界領域」にあるのか図3のみでは区別ができません。そこで磁場に対する電気伝導率の変化（磁気伝導度^{注1)}の測定を行いました。

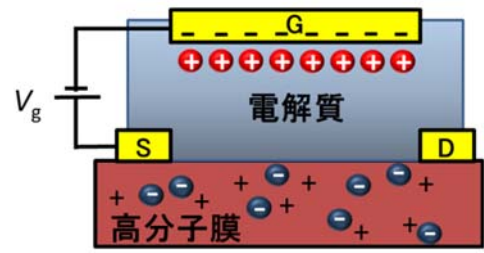


図2 電解質ゲート法による正孔注入の模式図
S, D, Gは電極を表す

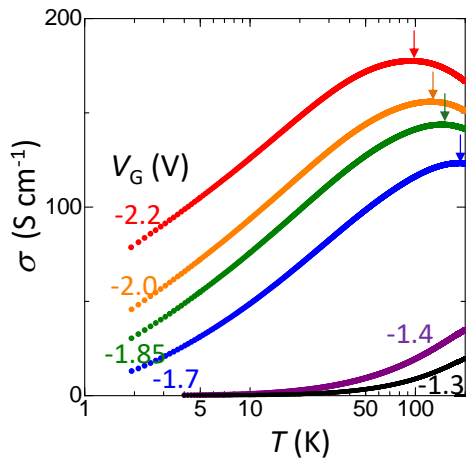


図3 PBTBT 膜の高ドーピング下での電気伝導率 σ の温度依存性

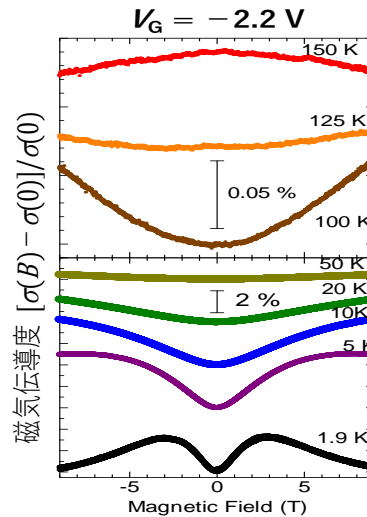


図4 PBTBT 膜の最大ドーピング時の磁気伝導度の温度依存性（横軸は磁場）

図4は、最大ドーピング濃度における磁気伝導度の温度依存性を示します。150 K 以上の「金属的領域」では、金属の自由電子に似た負の磁気伝導度（伝導率の減少）が明瞭にみられます。一方で、低温の半導体領域では、正の磁気伝導度（伝導率の上昇）に変化し、さらに低温では、正の磁気伝導度と負の磁気伝導度が重なって観測される、極めてユニークな挙動が観測されました。

磁気伝導度の解析の結果、中温領域（125～20 K）で観測された正の磁気伝導度は、電子の波が乱れや欠陥に散乱され進行しない波（定在波）になる「弱局在効果」^{注2)}によって説明されます。一方、低温（20 K 以下）における負の磁気伝導度は、電子が強い乱れの中に閉じ込められながら伝搬する「ホッピング伝導」^{注3)}で説明されます。特に重要な点として、磁気伝導度の解析から弱局在が起こる領域のサイズを調べた結果、弱局在は「結晶領域」内で散乱された電子波が閉ループを形成することで起こることが

明らかになりました（図5）。このような結晶領域内の弱局在効果は極低温まで維持されます。従って、ホッピング伝導をもたらす低温における強い局在効果は、境界領域から生じていることになります。ただし、中温度領域以上では、境界領域は金属的に結晶領域間を接続しています。

同様の变化は、室温付近でドーピング濃度（ゲート電圧）を低下させてゆく際にも起こり、金属的⇒弱局在⇒ホッピングの順に電気伝導性が変化します。この過程で、結晶領域は金属的状态から弱局在状態に変化しますが、境界領域はかなり低ドーピング領域まで金属的状态を保ち、結晶領域間を効率的に接続しています。

本研究で得られた上記の知見は、従来の結晶性ポリマー薄膜で常識となっていた「電気伝導は境界領域で妨げられる」という理解を大きく変革します。例えば、冒頭で述べた先行研究では、PBTTTの熱電変換性能は半導体から金属的への変化に伴い最大化しますが、この変化の主因は境界領域による強い局在ではなく、結晶領域における弱局在であることが本研究から明らかになりました。実際に、図6に示すPBTTTのゼーベック係数 (S)^{注4)}の電気伝導率 (σ) 依存性は、境界領域でのホッピング伝導を考慮したモデル ($S \propto \sigma^{-1/4}$) よりも、結晶領域の弱局在（境界領域は金属的）を考慮したモデル ($S \propto \sigma^{-1/3}$) の方が、実験データを矛盾なく説明します。従って、ポリマー薄膜の熱電変換性能の向上には、従来モデルから予想される境界領域の制御ではなく、結晶領域の弱局在効果の低減が重要であり、より高い結晶性を旨とする材料開発が有効であることが分かります。

【成果の意義】

本研究の意義は、電解質ゲート法による精密キャリアドーピングと、電気伝導の磁場効果実験を組み合わせ、高い結晶性を示す導電性ポリマーPBTTTの電気伝導メカニズムをほぼ完全に理解した点にあります。特に、電気伝導プロセスにおける「結晶領域」と「境界領域」の役割を明確に示したことで、より高い電気伝導率や熱電発電性能を得るためには従来常識であった境界領域の制御ではなく、結晶領域の質的向上が重要であることを初めて示すことに成功しました。本成果は、境界領域における優れた電気伝導

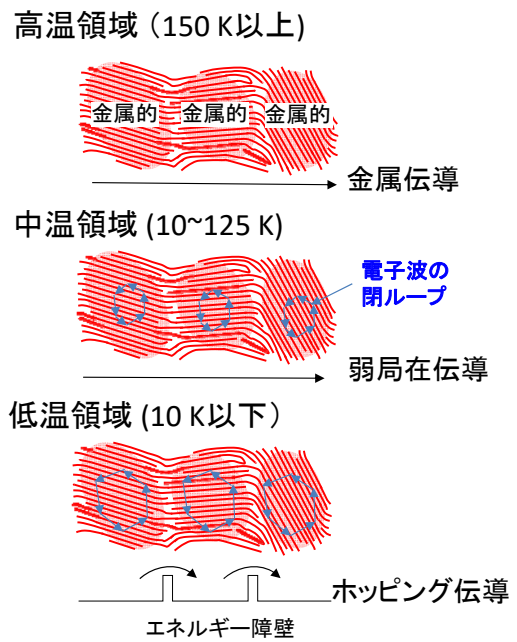


図5 最大ドーピング濃度での各温度領域での電気伝導機構の模式図

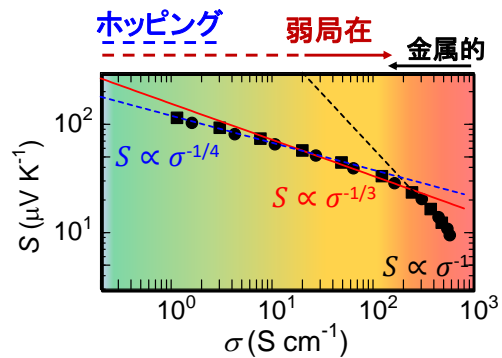


図6 PBTTT 膜の室温でのゼーベック係数の電気伝導率依存性

特性を維持しつつ、より高い結晶性を示す新規ポリマー材料の開発に貢献し、ウェアラブルな電子素子や熱電変換素子の開発につながると期待されます。

【用語説明】

注1) 磁気伝導度

物質中の電子（正孔）は、磁場中でローレンツ力の影響を受け、電気伝導率が変化する。このような磁場による電気伝導率の変化分を磁気伝導度という。金属結晶では一般に磁気伝導度は磁場の2乗に比例して減少する。

注2) 弱局在効果

電子（正孔）が波としての性質を持っていることを反映した、金属的伝導の前駆状態。物質中にできた電子波は、物質中の欠陥や不純物によって散乱され閉ループをつくったとき、ループの逆回りの波と干渉して強めあい、結果的に電子波が定在波となって伝導率が減少する。この状態を「弱局在」と呼ぶ。このループに垂直に磁場が加わると、時間反転対称性が破れて干渉がほどけ、伝導率が増加する正の磁気伝導度を示す。

注3) ホッピング伝導

乱れた半導体では、電子（あるいは正孔）が、エネルギー障壁を熱によって励起されながら移動することによって説明される。これをホッピング伝導という。このとき電子の波としての性質は現れてこない。

注4) ゼーベック係数

熱電変換素子の発電能力を決定する因子の一つ。物質に温度差が印加されると、高温部と低温部で電荷濃度に偏りが生じ、その間に起電力（熱起電力）が発生する現象。温度差1℃あたりの起電力の大きさをゼーベック係数と呼ぶ。

【論文情報】

雑誌名：Communications Physics

論文タイトル：Charge Transport and Thermoelectric Conversion in Solution-Processed Semicrystalline Polymer Films under Electrochemical Doping

著者：伊東 裕*、馬田 裕章、渡辺 且弥、田中 久暁*、竹延 大志*（*は責任著者。所属はすべて名古屋大学大学院工学研究科）

DOI：10.1038/s42005-020-00510-2

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 GREST「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」（研究総括：丸山 茂夫）における研究課題「フレキシブルマテリアルのナノ界面熱動態の解明と制御（研究代表者：柳 和宏）」（No. JPMJCR17I5）、日本学術振興会科学研究費助成事業新学術領域研究「 π 造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」（領域代表：福島 孝典）における研究課題「 π 造形システム集合体の物性制御」（No. 26102012）、基盤研究(C)「電界ドーピングによる有機半導体薄膜のキャリア制御と物性発現」（No. 17K05506）、特別推進研究「イオントロニクス学理の構築」（No. 25000003）、基盤研究(A)「ファンデルワールス材料を用いた革新的熱電変換デバイス」（No. 17H01069）、挑戦的研究(萌芽)「オプト・イオントロニクスの創成」（No. 19K22127）、基盤研究(A)「原子層

人工ヘテロ構造におけるバレースピ量子光学の開拓と応用」(No. 20H05664)、学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」(No. 20H05867)、及び日中韓フォーサイト事業などによる支援を受けて行われました。