

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025 年 5 月 25 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団

理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 長岡工業高等専門学校

職 名 助教

氏 名 小野塚 洸太



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4 版 3 枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

高い分子設計自由度を活かした高伝導オリゴマー型有機伝導体の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024 年 4 月 ～ 2025 年 3 月

(3) 本研究の目的

柔軟性で、印刷プロセス可能な有機エレクトロニクス材料は、近年注目を集める材料群である。しかしながら、現在広く普及している有機伝導体材料である導電性高分子は、分子量分布を有しており、単結晶の作製、単結晶 X 線構造解析が困難である。そのため、詳細な固体中における詳細な構造情報を得ることができず、原子レベルでの伝導機構の解明や、それに基づく分子設計が困難である。

上記問題を解決する手段として、本研究では、単一分子量オリゴマー伝導体に着目した。オリゴマーは、精密な設計、単結晶の作製が可能であり、第一原理計算により算出したバンド構造より伝導機構の解明が可能である。解明した導電性高分子の伝導機構を元に分子軌道、結晶中での積層構造を制御することで、飛躍的な伝導度向上が期待できる。(図 1)

オリゴマーの高い分子設計自由度

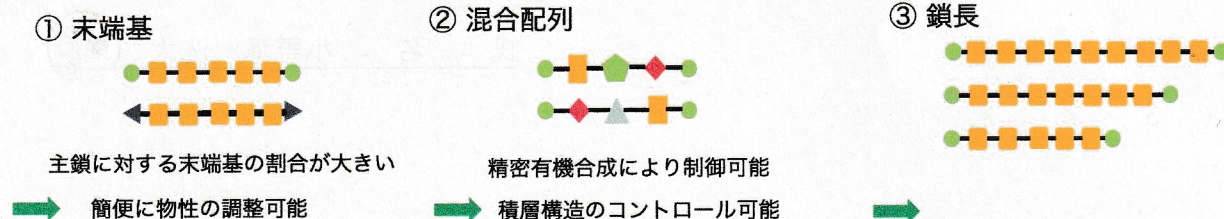


図 1 オリゴマーの高い分子設計自由度

(4) 本研究の概要

本研究では、オリゴマー伝導体のさらなる伝導度向上を目指して、オリゴマーの構造パラメータの 1 つである末端基に着目した。高分子は一般的に、主鎖に対する末端基の割合が小さいために末端基が物性に与える影響は小さい。一方でオリゴマーは、主鎖に対する末端基の割合が大きいので末端基によって物性を簡便にコントロールすることが可能である。本報告書では、すでに論文報告を済ませているオリゴマー伝導体の一例としてドーパ型 EDOT 二量体に着目、メチルチオ (SMe) 基をメチルセレノ (SeMe) 基に重元素置換し末端基が及ぼす伝導度への影響に関して報告する。

(5) 本研究の内容及び成果

末端基に Se を導入したオリゴマー (**20-2SeMe**) (図 2) は、無置換 EDOT 二量体 (**20-2H**) を出発物質とし、**20-2H** を *n*-ブチルリチウムでリチオ化し、その後ジメチルジセレニドと反応させることで、2ステップ変換で80%の収率で合成した。また、**20-2SeMe** を電解酸化することにより、**20-2SeMe**·BF₄ の単結晶を得た。合成した単結晶は針状で、暗緑色であった。**20-2SeMe**·BF₄ の単結晶 X 線構造解析を行った結果、**20-2SeMe** と対アニオン BF₄ が 1:1 の組成を持つことが明らかとなった。また、**20-2SeMe**·BF₄ の結晶は **20**·BF₄ と同じ結晶構造であることが明らかとなった。

20-2SeMe·BF₄ のバンド幅 (*W*) は 1.153 eV であり、これは **20**·BF₄ の 0.998 eV よりも大きな値であった。こ

の計算結果は、末端基の重元素置換により分子間相互作用、*W* が増加したことを示唆しており、伝導度向上が期待される結果である。単結晶構造に基づく第一原理計算から示唆された *W* の減少により、電気抵抗率 (ρ) は大幅に低下した。**20-2SeMe**·BF₄ の室温抵抗率 (ρ_{rt}) は 30 Ω·cm であり、これは **20**·BF₄ (280 Ω·cm) と比較して 1 桁低い値であった。また、184 K~300 K の温度範囲で半導体的な挙動を示した。

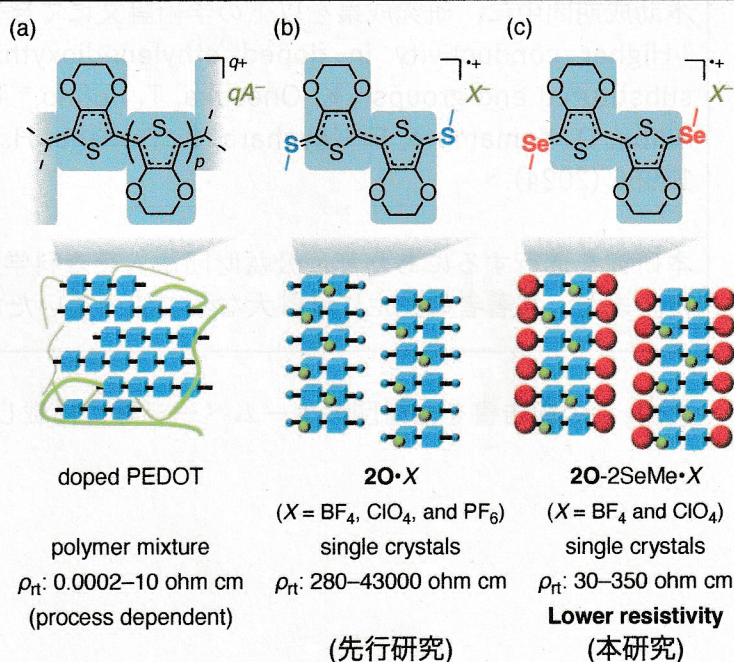


図 2. 化学構造 (a) doped PEDOT, (b) **20**·X, and (c) **20-2SeMe**·X.

(6) 本研究の考察

本研究で観測された室温抵抗率の大幅な低下は、第一原理計算によって示唆された通り、末端基の置換により分子間相互作用、*W* が増加したものによるものだと考えられる。末端基によって導電性のチューニング可能であるという点は、導電性高分子ではみられない性質である。オリゴマーの高い自由度を持つ末端基を戦略的に設計することで、オリゴマー型伝導体の構造レパートリーを拡大し、その導電特性を正確に制御することが可能とするものであり、今後、多様な機能を持つ電子デバイスの開発に向けた道が開かれると期待される。

(7) 共同研究者 (所属機関名、役職、氏名)

森初果(東京大学物性研、教授)
藤野智子(東京大学物性研、助教)
岡本博(東京大学新領域、教授)
宮本辰也(東京大学新領域、助教)
山川貴士(東京大学新領域)
山室修(東京大学物性研、教授)
秋葉宙(東京大学物性研、助教)
山子茂(京都大学化学研究所、教授)
茅原栄一(京都大学化学研究所、助教)
大池 広志(JST さきがけ)

(8) 本研究の成果の公表先

本助成期間中に、研究成果を以下の学術論文にて発表した。

”Higher conductivity in doped ethylenedioxythiophene (EDOT) dimers with chalcogen-substituted end groups”, K. Onozuka, T. Fujino,* T. Miyamoto, T. Yamakawa, H. Okamoto, H. Akiba, O. Yamamuro, E. Kayahara, S. Yamago, H. Oike, and H. Mori,* *J. Mater. Chem. C*, **12**, 13956 (2024).

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人藤森科学技術振興財団様から多大なご支援を頂きました。また、共著者の先生には多大なるご協力をいただきました。ここに記して謝意を示します。

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。