

電気伝導性を示すソフトマター

柔らかい電子系への展開

舟橋正浩*

1. 有機半導体と金属的伝導性

(1) 有機伝導体と有機超伝導体

金属材料のもっとも重要な特徴の一つは金属結合・自由電子に基づく高導電性であろう。それに対して、有機物は長らく絶縁体であると考えられてきたが、1950年、赤松と井口によって、ピオラントロンやペリレンなどの縮合多環式芳香族化合物が臭素などのハロゲンをドーピングすることにより 10^{-8} Sm^{-1} 程度の導電性を示すことが見出された(図1)のをきっかけとして⁽¹⁾、芳香族化合物の分子性結晶の電子機能が注目されるようになった。この値は、通常の金属の導電率 $((1-6) \times 10^9 \text{ Sm}^{-1})$ ⁽²⁾ に比べると極めて小さい値であるが、絶縁性の有機高分子の導電率が 10^{-13} Sm^{-1} のオーダーであることを考えると、有機物としては非常に大きな値である。大きな π 電子共役系をもつ芳香族化合物分子が結晶を形成すると、分子間で π 分子軌道が重なることにより、バンド幅は数 meV と狭いものの、バンド構造が形成され、光伝導性やドーピングによる価電子制御などの半導体的な性質を示すことが明らかになった⁽³⁾。

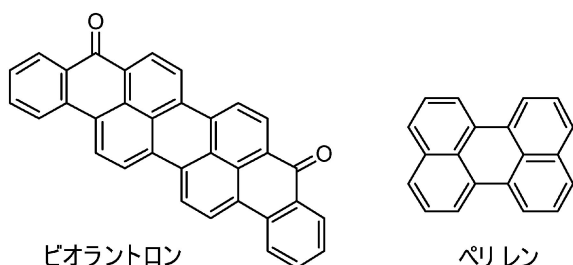


図1 最初に電気伝導性が確認された有機化合物。

金属物質とは異なり、有機分子の電子構造は原則として閉殻構造である。そのため、有機分子の凝集体は通常、基底状態ではフリーキャリアを持たない。 π 軌道の広がり十分に大きい場合には、バンドギャップが小さくなり、半導体としての挙動を示す。共役系にヘテロ元素を組み込んだり、電子供与性・受容性置換基を結合させたりすることにより、バンドギャップを変化させることが可能である。現在、有機半導体の電界発光素子、電界効果型トランジスター、太陽電池への応用が広範に検討されている⁽⁴⁾。

芳香族分子の凝集体において、金属的な伝導性を示す状態を実現するには、有機分子の最高被占軌道(HOMO)から電子の一部を取り除くか、最低空軌道(LUMO)に電子を押し込む必要がある。1973年には、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)とテトラチアフルバレン(TTF)が形成する電荷移動錯体が金属的な伝導性を示す(温度が下がるにつれて導電率が上昇する)ことが見出された(図2(a))。40 Kでの導電率は $3 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ であった⁽⁵⁾。中性の同一分子からなる結晶においては、分子間の π 軌道の重なりによりバンド構造が形成されるものの、価電子帯は満たされており、基底状態ではキャリア密度は低い。しかし、TCNQ-TTF 錯体では、TTF 分子と TCNQ 分子が分離カラム構造を形成することに加え、電子供与性の TTF から電子受容性の TCNQ に電荷移動が起こるため、基底状態においても、キャリア密度が高く、金属的な伝導性を示すものと考えられている(図2(b))。高いキャリア密度を実現するため、電荷移動錯体に加えて、開殻構造を持つ種々のイオンラジカル塩も検討され、1979年には、Bechgaardらによって、テトラメチルテトラセレノフルバレン(TMTSF)のカチオンラジカル塩の結晶において、高圧下ではあるものの、超電導が観測されるに至っている(図2(c))⁽⁶⁾。高分子材料においても、1977年に H.

* 香川大学教授；工学部材料創造工学科(〒761-0396 高松市林町2217-20)

Soft Matters with Electronic Functions —Development to Soft Electronic Systems; Masahiro Funahashi (Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu)

Keywords; *soft matter, liquid crystal, gel, polymer, synthetic metal, carrier density*

2010年12月14日受理

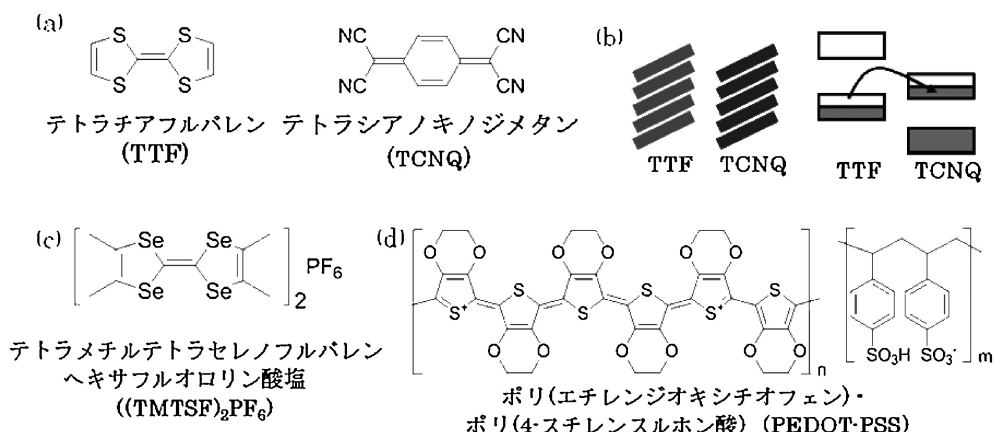


図2 (a) TTF と TCNQ の分子構造. (b) TTF-TCNQ 錯体の分離積層構造と電子構造の模式図. (c) 超伝導を示すイオンラジカル塩. (d) 高い電気伝導性を示す共役高分子.

Shirakawa, A. J. Heeger, A. MacDiarmid によって、ドーピングされたポリアセチレンの導電性が明らかにされた⁽⁷⁾. また、 $1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ 程度の導電性を示す共役高分子(ポリアニリンやポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT-PSS)などは電極材料や有機半導体素子のバッファ層として注目されている(図2(d))⁽⁸⁾. 金属材料に比べて導電率は5桁以上低く、超伝導を示す高分子材料も見出されていないが、スピンコート法やインクジェットなどにより容易に導電性薄膜が作製できるため、注目されている. 電気伝導性を示す一連の有機物質は合成金属(synthetic metal)と称されている.

しかし、有機半導体・伝導体において、ホールの実体はカチオンラジカルであり、電子はアニオンラジカルである. 一般に、芳香族化合物分子のカチオンラジカルやアニオンラジカルは必ずしも化学的に十分に安定とはいえない. また、ドーパントの添加によって引き起こされる構造の乱れも問題となる. そのため、金属的な電気伝導性が観測されるのは、電子供与性が非常に強く、カチオンラジカル状態が芳香族安定化を受ける TTF 類縁体や、逆に化学的に安定なアニオンラジカルが生成されるフラレン類縁体などに限られている.

(2) 電界効果型トランジスタを用いた金属状態の実現

有機半導体において金属状態を実現させる方法として電界効果型トランジスタ(FET)を利用する方法が検討されている. FET においては、ゲート電極に電圧を印加することにより、ゲート絶縁膜上にゲートバイアスと逆の極性のキャリアが誘起されること(電界効果)を利用してソースドレイン電極間の電流を制御している. 十分に大きなゲート電圧を印加することができれば、理屈の上では高密度のキャリアを誘起できることになる. 2000年、ベル研究所の H. Schön らは絶縁膜として Al_2O_3 を、有機半導体層にペンタセンやフラレンを用いた FET で超伝導を観測したと報告した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. しかし、 Al_2O_3 薄膜の絶縁破壊電圧は十分に高いものではなく、金属伝導や超伝導を引き起こすほどの高キャリア密度は実現できないはずであった. 間もなく、H. Schön の一連の

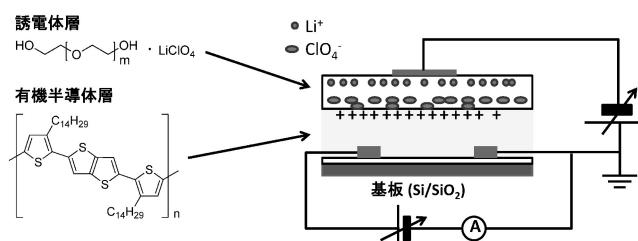


図3 電界効果を利用した金属伝導性の観測.

報告は偽造であったことが判明し、出版された論文のほとんどが撤回されるに至った. しかし、近年、A. J. Heeger は無機酸化物に比べてはるかに大きな誘電率を有する高分子電解質を絶縁層として用いることにより、ポリチエノチオフェン薄膜の半導体-金属転移を実現している(図3)⁽¹¹⁾. ポリチエノチオフェンは溶液プロセスにより製膜でき、 200°C 付近で液晶性を示すため、熱処理により良好な配向状態を有する薄膜を作製することができる. そのため、高分子でありながら分子性結晶並みの $5 \times 10^3 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を越える高いキャリア移動度を示すことが知られている⁽¹²⁾. 高分子電解質としては、 LiClO_4 /ポリエチレングリコールを使用している. この高分子電解質薄膜中では高密度でイオンが存在するため、高い誘電率を示し、その結果高い電界効果を示す. 従来、有機半導体の電荷密度を上げるには、酸化剤、あるいは還元剤をドーピングする必要があった. それに対して、電界効果を利用する本手法は、系を異物で「汚染」する必要がなく、高キャリア密度状態の物性を研究する新手法として興味を持たれている.

2. ソフトマターでの電子伝導

(1) ソフトマターの電子機能

液晶、ゲル、高分子などをソフトマターと称する⁽¹³⁾. 高分子は、我々の日常生活に広範に利用されている. また、生体を構成する物質の多くは、高分子やゲルである. コガネム

シの羽は液晶構造を有することが知られている。液晶はその光学的な異方性を利用することによりディスプレイに用いられている。しかし、電子機能を有するソフトマターはまだ非常に限られている。電子機能を有するソフトマターが実現できれば、電子ペーパーなどのフレキシブルな電子デバイスの性能の向上のみならず、将来的には、人工皮膚やバイオコンピュータの実現につながる可能性がある。既に述べたように、共役高分子での電気伝導性についてはこれまでに広範な研究がなされており、電界発光素子やFETへの応用も検討されている⁽¹²⁾。それに加えて、近年、液晶やゲルの電子機能も注目されるようになってきた。以下、液晶を中心に、これまでの研究を概観する。

(2) 液晶性半導体の開発

これまで検討されてきた高導電性有機材料は電荷移動錯体やイオンラジカル塩の結晶であり、薄膜化・大面積化は難しい。実用的なデバイスへの応用を考えると、溶液プロセスで容易に薄膜化できる材料が望ましい。共役高分子は溶液プロセスにより薄膜化が可能であり、高いキャリア移動度を示す材料も開発されているが、精製の困難さ、分子量やナノ構造の制御の難しさなどの問題を残している。筆者らは高移動度と溶液プロセスによる製膜性を両立できる材料として液晶材料に注目して研究を進めてきた⁽¹⁴⁾。近年、液晶性半導体を利用した電界効果型トランジスタが報告され、曲げても動作するフレキシブルデバイスへの展開が検討されている⁽¹⁵⁾。

液晶は現在、液晶ディスプレイ(LCD)として実用化されており、一般にもなじみのある用語である。液晶は結晶と液体の中間に位置する相であり、結晶的な分子配向性と液体的な流動性・柔軟性を併せ持つ。分子配向秩序に応じて様々な相の存在が知られている。図4に主な液晶相での分子凝集構造を示す⁽¹³⁾。液晶ディスプレイに用いられるのは、ネマティック相を示す液晶材料である。ネマティック相は、分子が一軸配向した凝集構造をとっており、流動性に富んだ液体的な相である。それに対して、スメクティック相と呼ばれる相

は層状構造を有しており、層内の分子配向秩序によって様々な相に分類されている。スメクティック相は見たところ、蟬状であり、比較的小さな応力で変形するが、流動性は小さい。層内に長距離の分子配向秩序を示す高次のスメクティック相はマクロな流動性を示さないが、分子軸周りの熱運動は起こっており、X線回折のピークは結晶に比べてブロードである。他に、円盤状の分子が一次元的なカラム構造を形成するカラムナ相も知られている⁽¹³⁾。カラムナ相においては、カラムの二次元的な配列によって、いくつかの相に分類される。代表的な相は六回対称性を有する六方晶相である。カラム内での分子位置に関する長距離秩序の有無によっても、規則カラムナ相と不規則カラムナ相に分類される。

従来、液晶材料の研究は液晶ディスプレイへの応用を念頭に置いて進められてきたため、イオン性の不純物を除去して、いかに電気伝導性を下げるかに研究の主眼が置かれてきた。そのため、1970年代に艸林や吉野らによって液晶性半導体の概念が提案された際には特に大きな注目を集めるには至らなかった⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。当時の液晶材料はイオン性の不純物が十分に除去されておらず、化学的な安定性も不十分であり、半導体としての電子伝導は明確には観測できなかった⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

1980年代の後半になって、J. Simonら⁽¹⁸⁾、N. Bodenら⁽¹⁹⁾、D. Haarerら⁽²⁰⁾によって、フタロシアニンやトリフェニレン誘導体が形成するカラムナ相の一次元伝導の研究がきっかけとなり、電気を流す液晶材料に興味を持たれるようになった。1993年のD. Haarerらによるカラムナ相での電子伝導の確認⁽²⁰⁾、1996年の筆者らによる光導電性のスメクティック液晶の開発⁽²¹⁾は液晶研究者に大きなインパクトを与えた。図5に主な液晶性半導体の分子構造を示す。

光導電性や電界発光などの半導体としての性質をもった液晶材料の研究は、独・英・日のいくつかの研究グループによって精力的に研究が進められ、2000年代半ばには、液晶性半導体を用いた電界効果型トランジスタが実現されるに至った⁽²²⁾⁻⁽²⁶⁾。分子設計に関しても、大まかな指針が確立され、大きな π 電子共役系をもつ芳香環に液晶性を誘起する

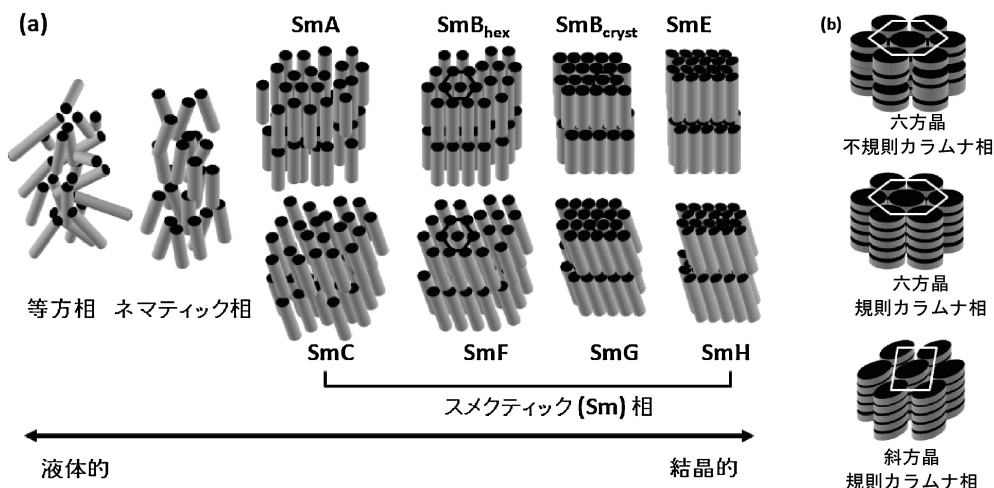


図4 主要な液晶相の分子凝集構造。(a) 棒状分子からなる液晶相。(b) 円盤状分子が形成する液晶相。

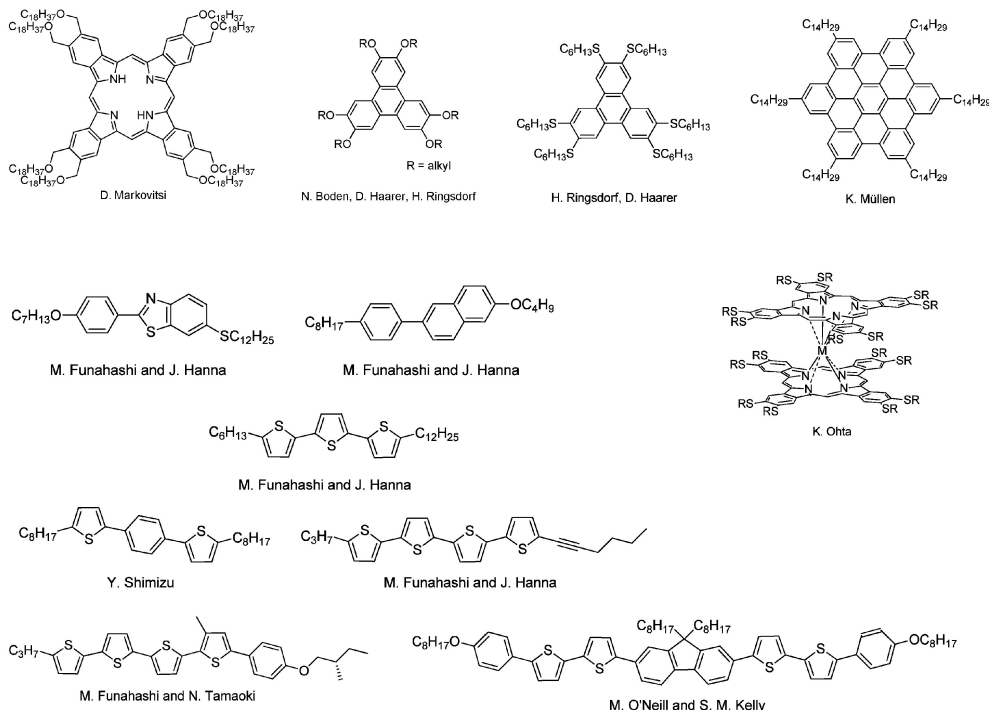


図5 主な液晶性半導体(14).

アルキル鎖を導入した分子構造が有効であることが明らかにされた。カラムナ相を示すトリフェニレン誘導体(20), フタロシアニン誘導体(27), ヘキサベンゾコロネン誘導体(22)に加え, スメクティック相を示すオリゴチオフエン誘導体(24)-(26)が開発されている。

液晶相での電気伝導機構は, 基本的には一次元(28), あるいは二次元のホッピング伝導である(29)。ホッピング伝導では, ホールや電子が分子上に局在しており, 分子軌道の重なりを介して, 熱や電場の助けを受けながら分子間を移動する。液晶相では分子がそれほど密にパッキングしておらず, 分子間の軌道の重なりが小さいためである。それに対して, 一部の高移動度を示すカラムナ相については, 一次元のバンド伝導が提案されている(30)。カラム内に分子が密にパッキングする結果, 分子軌道の重なりが大きくなるためと考えられる。いずれのメカニズムにせよ, 液晶相でのキャリア移動度は, 芳香族化合物の分子性結晶に比べて低く, バンド幅は数十 meV のオーダーであり, この値は室温での Boltzmann 因子と同程度である。

(3) 高導電性液晶の検討

一次元的な電気伝導が期待できるヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体のカラムナ相において, ドーピングによる伝導性の向上が検討された(図6(a))。1987年, J. van Keulenらはヘキサペンチロキシトリフェニレン(HAT5)の六方晶カラムナ相において, I_2 をドーピングし, 直流伝導度を測定し, 100°C で 10^{-5} Sm^{-1} の値を得ている(31)。N. Bodenらはドーピングされたヘキサヘキシロキシトリフェニレン(HAT6)の交流伝導度を詳細に検討した(32)。HAT6に AlCl_3 をドーピングすると, $3 \cdot \text{HAT6} + 4 \cdot \text{AlCl}_3 \rightarrow 3(\text{HAT6}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-) + \text{Al}$ の

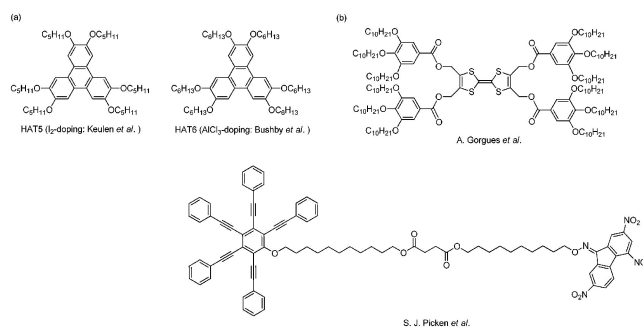


図6 (a) ドーピングにより電気伝導度の向上が検討されたカラムナ液晶(31)(32)。 (b) 分子内に電子供与性部位や電子受容性部位を有する液晶分子(33)。

反応により, ホールが生成する。磁場によりカラムを配向させ, 1 Hz から 100 MHz の範囲で伝導度を測定したところ, AlCl_3 を 0.005 mol% ドーピングした際, 六方晶カラムナ相 (70°C), 100 Hz において, カラム軸方向の導電率 $5 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$, 垂直方向の導電率 $6 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ を得ている。この系で特徴的なことは, 一次元的なカラム構造を反映した異方的な電気伝導性が観測されることである。しかし, 導電率は通常の金属に比べてはるかに低い。TOF 法によって求めたカラム軸方向のキャリア移動度は $10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であり, 導電率の周波数依存性は, 構造欠陥や構造の乱れに起因する分散型伝導であることを示唆している。

分子性結晶と同様に, 液晶相で電荷移動錯体を形成させる試みも検討されている。電子供与性のペンタフェニルエチルフェノール系液晶に電子受容性のトリニトロフルオレノンと結合した分子(33)や分子内に TTF 部位を有する液晶材料が検討された(図6(b))(34)。電子供与性の液晶分子と電子受

容性のドーパント分子間に作用する電荷移動相互作用により、液晶相が安定化されたり、新たに液晶相が誘起されたりすることが見出された⁽³³⁾。しかし、多くの場合、電子物性は検討されていない。有機半導体でのホールや電子はカチオンラジカルやアニオンラジカルであり、ドーパされた状態が化学的に安定でなかったり、ドーパントによって液晶相の構造が乱されたりするため、明確に金属的といえる高伝導状態は観測されていない。

(4) ナノ構造の導入による高伝導性ソフトマター

互いに相溶しない部位を組み込んだ液晶分子が、ナノ相分離により一次元カラム構造、二次元シート構造、三次元双連続立方晶構造などの多様なナノ構造を示すことが加藤ら⁽³⁵⁾、E. W. Meijer ら⁽³⁶⁾、C. Tschierske ら⁽³⁷⁾によって明らかにされている。また、機能性 π 共役分子に水素結合部位を導入した分子が有機溶媒中や液晶中で繊維状の構造を形成し、媒質をゲル化することが加藤らによって検討されている⁽³⁸⁾。

舟橋と加藤らは、 π 電子共役系とイオン性部位を分子内に組み込んだ液晶材料を合成し、液晶相でエレクトロクロミズムを示すことを見出した(図7(a))⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。この「エレクトロクロミック」液晶では、イオン性部位と π 電子共役系がナノ相分離し、イオン伝導層とホール伝導層が交互に積層された液晶相を形成する。通常のエレクトロクロミック材料と異なり、電解質溶液を必要とせず、単層型の素子を作製できるのが特徴であるが、電解酸化によってカチオンラジカルが生じて変色するという事はとりもなおさず、 π 電子共役系からなる液晶性半導体にホールがドーピングされているというこ

とになる。この液晶材料の電気伝導性は今後の検討課題である。

加藤らは1(1)節で述べた TTF を分子内に組み込んだゲル化剤を開発した(図7(b))⁽⁴¹⁾。このゲル化剤は有機溶媒中で分子間の水素結合により、一次的に TTF 部位が配列したファイバを形成する。ファイバ内では、TTF 部位が一次的にスタックしているため、ファイバの軸方向に一次的な電気伝導が可能である。さらに、液晶中でファイバを成長させることにより、ファイバを液晶分子の配向方向に配列させることに成功している。このファイバは、中性状態では電気伝導性を示さないが、ヨウ素をドーピングすることにより、TTF 部位の一部が酸化されてホールが生成するため、 10^{-3} Sm^{-1} の導電率を示す。最近になって、Ajayaghosh らは、大きな π 電子共役系と水素結合部位を組み込んだゲル化剤を用いて、有機溶媒中で一次的なファイバ構造を構築し、ヨウ素をドーピングすることにより、 500 Sm^{-1} もの金属的な高伝導性を観測したと報告した(Fig. 7(b))⁽⁴²⁾。この結果は高導電性のナノファイバが自己組織的に形成されることを意味しており、将来的には、ボトムアップ的手法による微細配線回路の形成につながる可能性があり注目される。

3. 結 論

以上述べたように、液晶やゲルなどのソフトマターを利用することにより、自己組織的に、ナノメートルスケールの構造を構築することができる。しかも、形成された構造は動的かつ柔軟であり、従来のシリコンを中心とする固体電子材料と

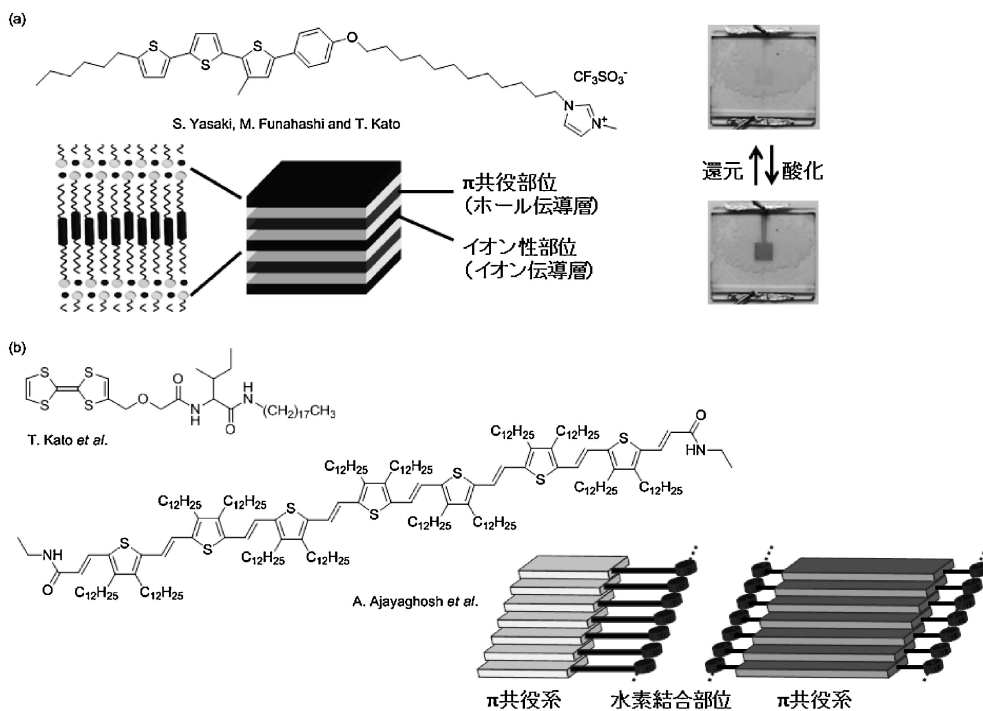


図7 ナノ構造化を利用した高導電性ソフトマター：分子構造と分子凝集構造の模式図。(a) エレクトロクロミック液晶⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。(b) 導電性ゲル⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。

