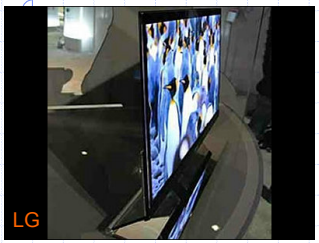
有機エレクトロニクスと有機材料

東京工業大学 物質理工学院 材料系
有機材料分野　　森　健彦

1. なぜ有機物が電気を流すの？
2. 有機超伝導
3. 有機エレクトロニクス

有機エレクトロニクス

有機ELディスプレー



有機EL照明

大面積
安価（ペンキのようなもの）
高コントラスト（自発光）液晶 10^3 → 有機EL 10^6
薄型
軽量

有機エレクトロニクス

有機EL + 有機トランジスタ

フレキシブル

有機エレクトロニクスの御三家
- 有機EL (Electroluminescence)
- 有機トランジスタ
- 有機太陽電池

有機太陽電池

有機エレクトロニクス

RF IDタグ

安価
容易プロセス

↓

印刷エレクトロニクス　インクジェット印刷など

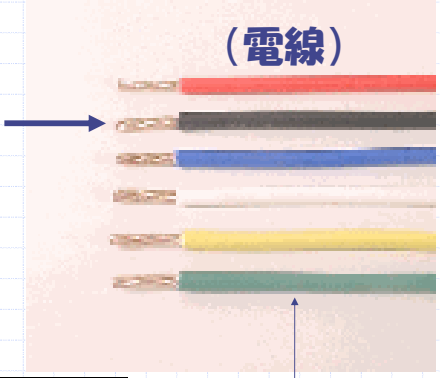
↓

ペンキでICを作成

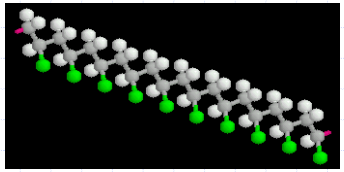
有機物 → 通常電気を流さない絶縁体

（電線）

銅線：
導電性
無機物

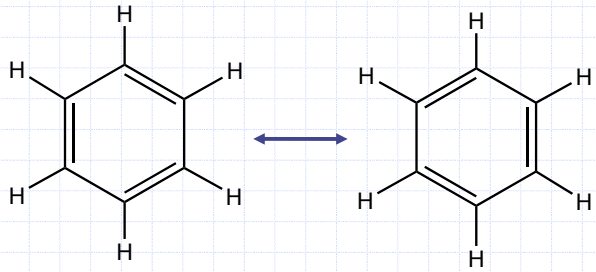


$-(CH_2CHCl)_n-$



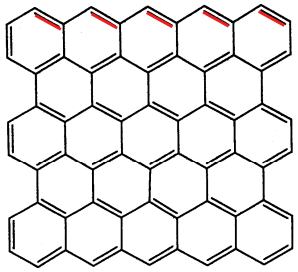
被覆：ポリ塩化ビニル(PVC)
（絶縁性有機物）

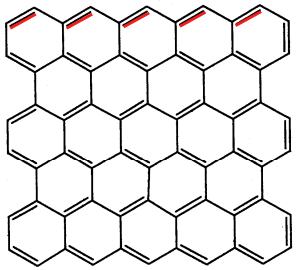
ベンゼンの二重結合



二重結合の電子(π電子)は動き易い

グラファイトは電気をよく流す
← 二重結合の電子(π電子)が自由に動き回れるため

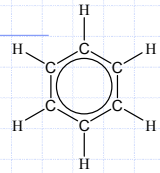


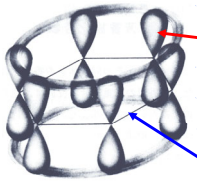


鉛筆の芯はグラファイトと粘土をねり固めたもの
← 電気をよく流す

ベンゼン：絶縁体

（層方向につながっていない
層垂直方向に積み重なっていない）



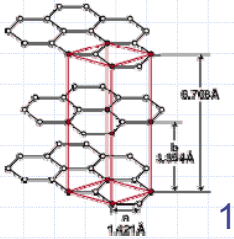


π電子
（動き易い電子）

σ電子
（骨格を作る電子）

グラファイト：半金属

層状構化合物　　異方性



10^{-5} Ωcm

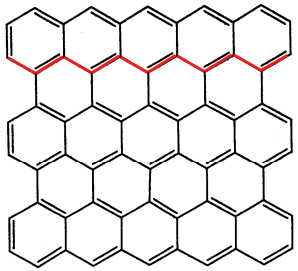
層面内が一番流れ易い

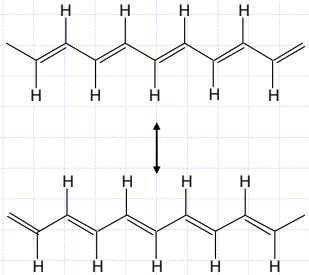
層垂直方向にもそこそこ流れる

10^{-1} Ωcm

グラファイトから1本鎖を切り出す(両側にHをつける)
→ポリアセチレン

π電子は動き易い（共役）



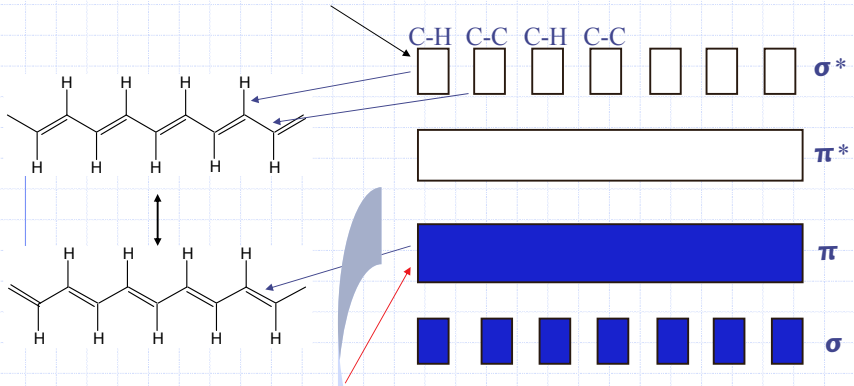


やはり二重結合の位置を動かせるので電気を流しやすい。

半導体

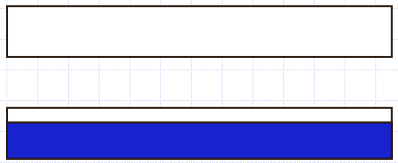
白川英樹　2000年ノーベル賞

一重結合の電子(σ電子)は各結合に局在



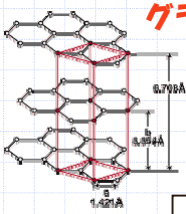
共役π電子(二重結合の電子)は分子全体に広がっている

ドープ
↓
伝導性



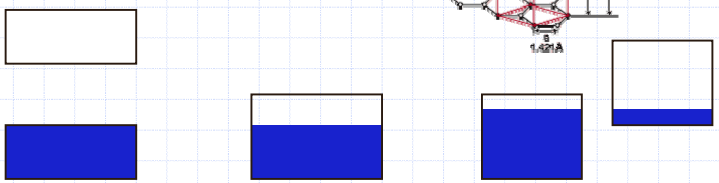
固体のエネルギーバンド

グラファイト



伝導バンド

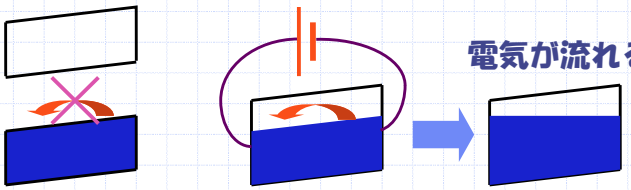
価電子バンド



絶縁体
バンドが完全に電子でいっぱい

金属
バンドの途中まで電子が入っている

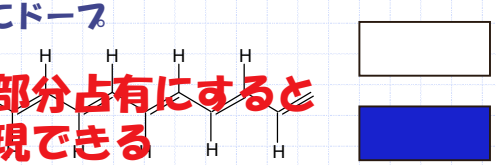
半金属
バンドが部分的に重なっている



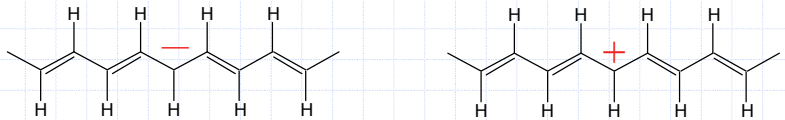
電気が流れる

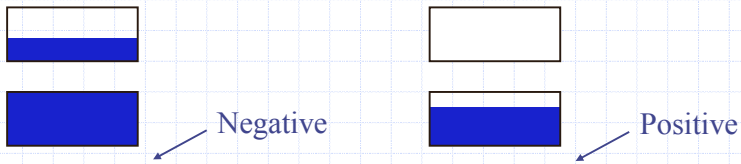
ポリアセチレンにドープ

ドープして部分占有にすると高伝導が実現できる



K^+　　Br^-

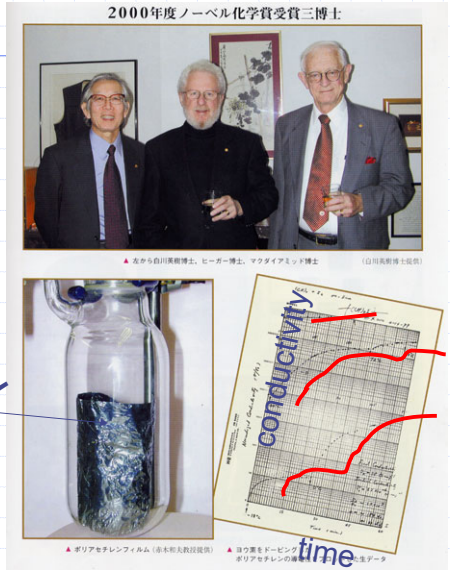




Negative　　Positive

電子ドープ (N型)　　ホールドープ (P型)

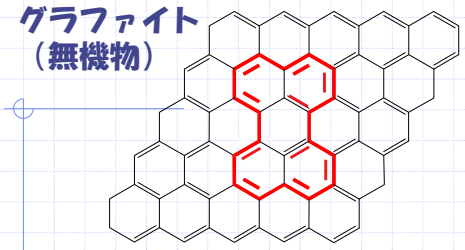
導電性高分子の発見！

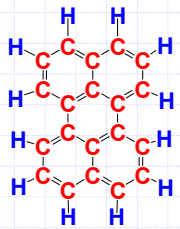


白川英樹
Alan J. Heeger
Alan G MacDiarmid

ポリアセチレン
フィルム

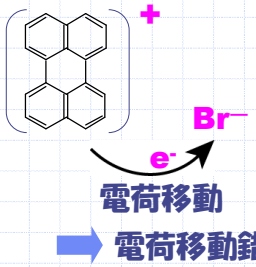
ヨウ素をドーピング
したポリアセチレン
フィルム





Perylene

初めての電気を流す有機物



PeryleneにBrをドープしたものが
0.1 Scm^{-1}の高い伝導性を示す。
最初の高伝導の有機電荷移動錯体。
赤松，井口，松永, *Nature*, **173**, 168 (1954).

どうやって安定な有機伝導体をつくるか？
電荷移動錯体 charge-transfer complex

電子供与体 electron donor

酸化されて$D^0 \rightarrow D^+$になりやすい物質
HOMOのレベルが高い物質

電子受容体 electron acceptor

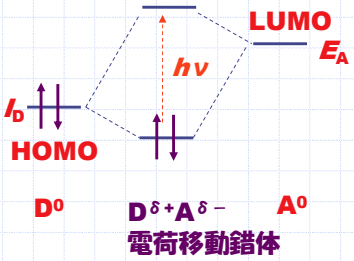
還元されて$A^0 \rightarrow A^-$になりやすい物質
LUMOのレベルが低い物質

Lowest Unccupied Molecular Orbital

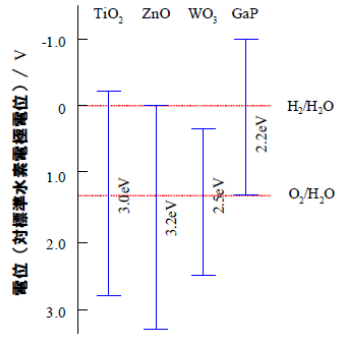
LUMO　伝導バンド

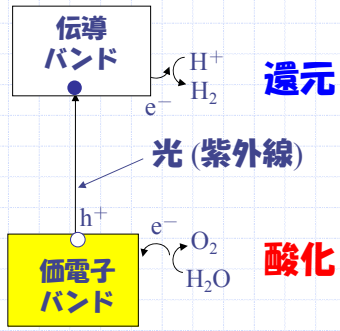
HOMO　価電子バンド

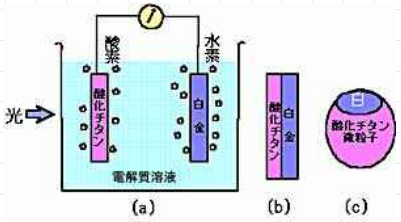
Highest Occupied Molecular Orbital



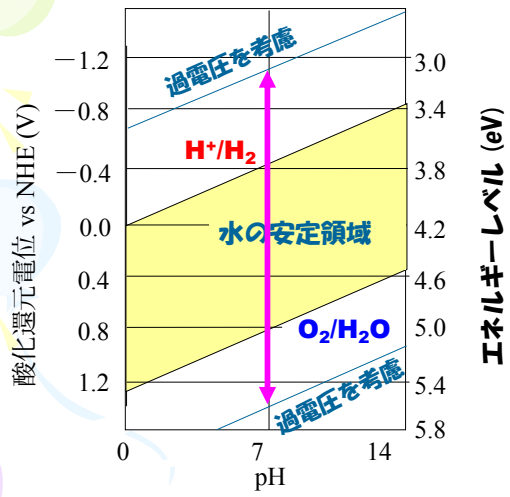
光触媒：TiO_2に光を当てると水をH_2とO_2に分解
（本多・藤嶋効果）







水の安定領域

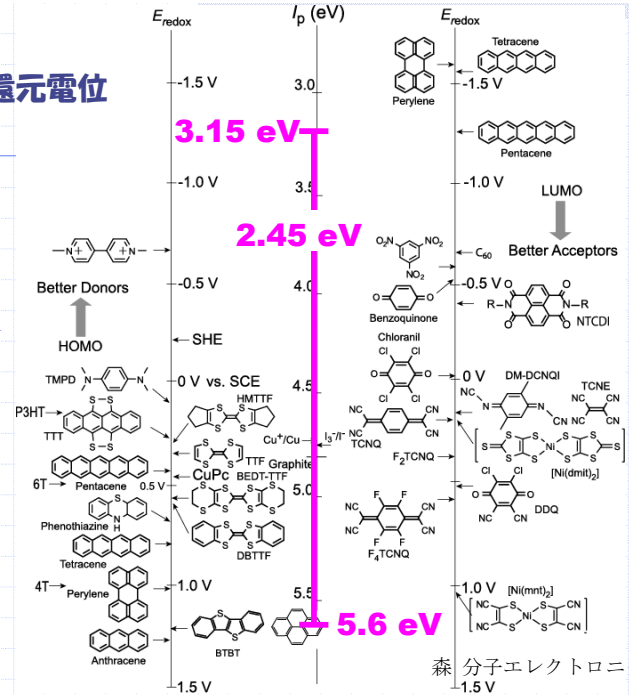


LUMO
3.15 eV

HOMO
5.6 eV

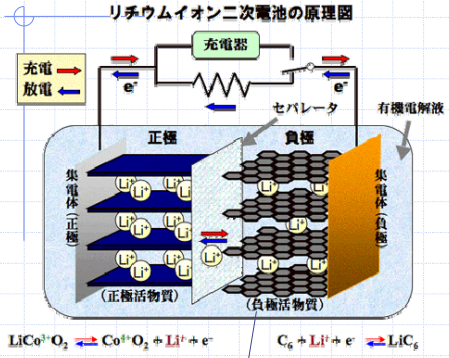
シュライバー・アトキンス 無機化学 p225

酸化還元電位



森 分子エレクトロニクスの基礎 p322

リチウムイオン電池

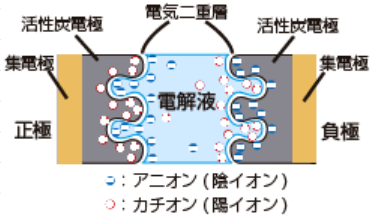


グラファイト or 有機ポリマー
へのLiドープ・脱ドープ

LiC_6はLi⁰の電位：電子を出し易い

電解コンデンサ

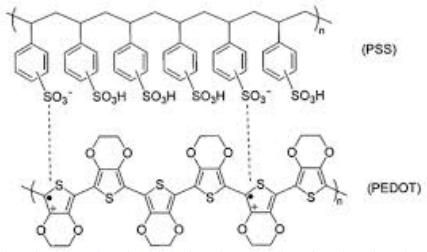
非常に高速に充放電できる電池



ポリアセチレン → ポリチオフェン

PEDOT:PSS

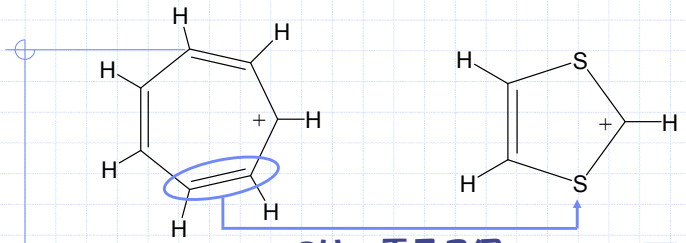
poly(ethylenedioxythiophene)：polystyrene sulphonate)



水溶液

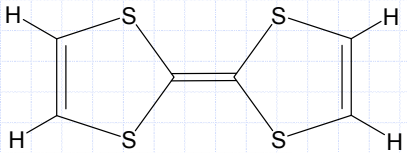
酸化され易い有機物

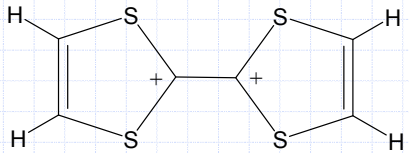
6π電子系は非常に安定
←ベンゼン



Sはπ電子２個

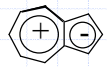
テトラチアフルバレン (TTF)
＋になり易い有機物





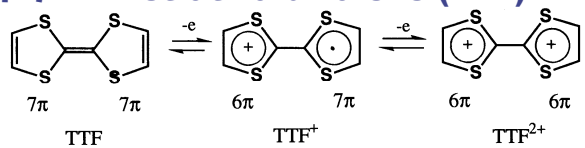
＋２電子

よいドナー、アクセプター



Azulene

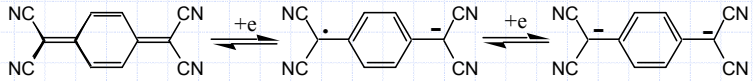
よいドナー　Tetrathiafulvalene (TTF)



0.38 V

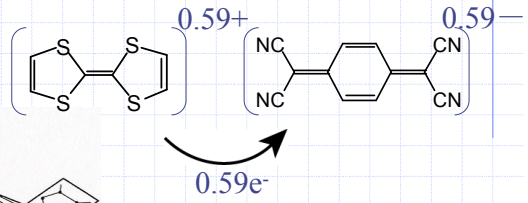
7π系→1個電子を放出して6π
(C→1π、S→2πと数える。)
$-NH_2$, $-OCH_3$など電子供与基はドナー性を強くする。

よいアクセプター　Tetracyanoquionodimethane (TCNQ)



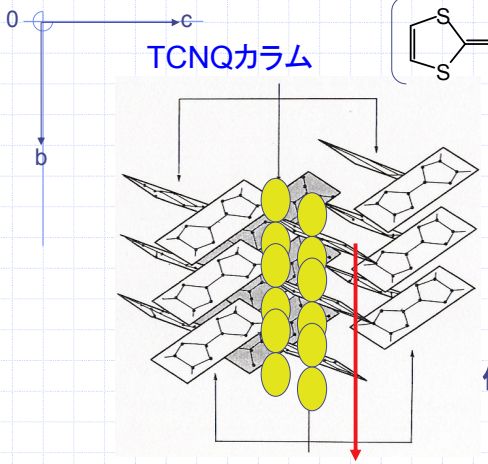
還元→キノイド構造が6πのベンゼン環に戻って安定化。
−は2つの電子吸引基の根元に出る。
-CN、$-NO_2$など電子吸引基はアクセプター性を強くする。

最初の有機金属　(TTF)(TCNQ) (1973)

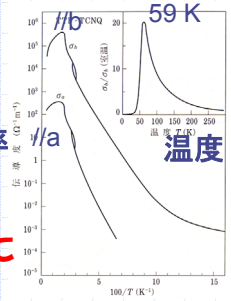


有機物のイオン結晶

TCNQカラム

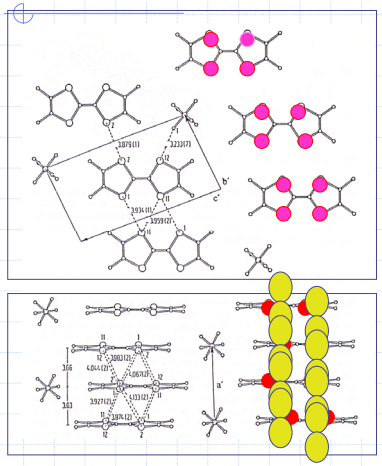


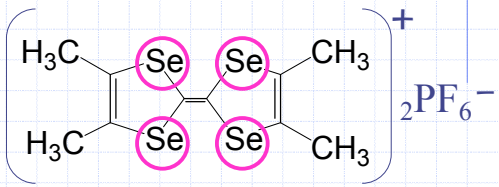
TTFカラム　電気はこの方向に一番流れ易い



最初の有機超伝導体 $(TMTSF)_2PF_6$ (1980)

テトラメチルテトラセレナフルバレン



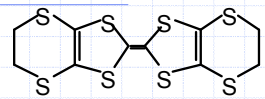


電気は主にこの方向に流れる

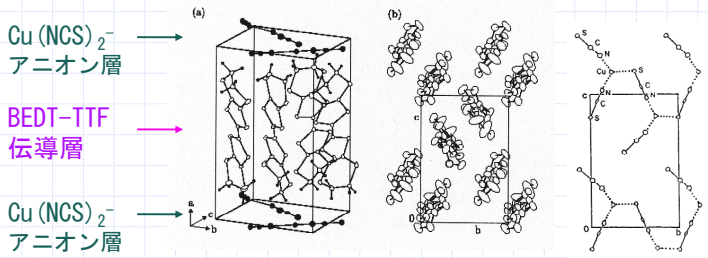
擬1次元性伝導体

T_c= 10 K を超える最初の有機超伝導体 (T_c=10.4 K)

κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$



ビスエチレンジチオ
テトラチアフルバレン

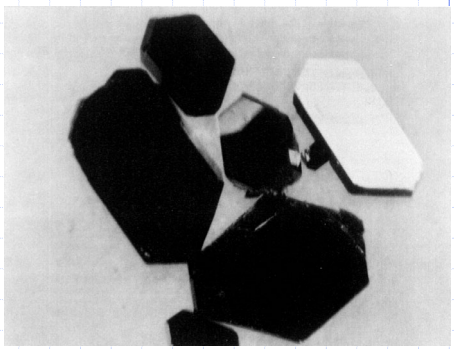


理想的な2次元金属

κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ [T_c = 10.4 K]

電気化学的結晶成長法

電極



$[Cu(NCS)_2]^-$

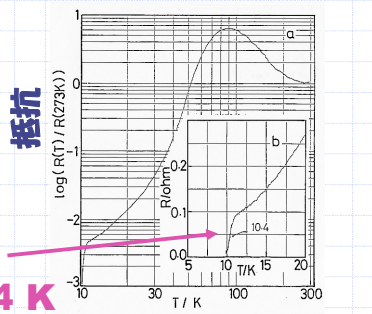
イオン結晶が
有機溶媒から
沈殿 (結晶化)

BEDT-TTF → BEDT-TTF$^+$ → (BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$

超伝導とは？

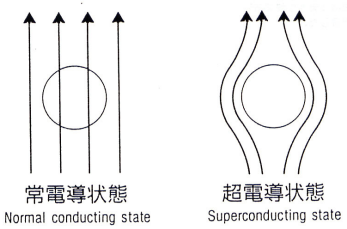
κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$

1.抵抗ゼロ
永久電流

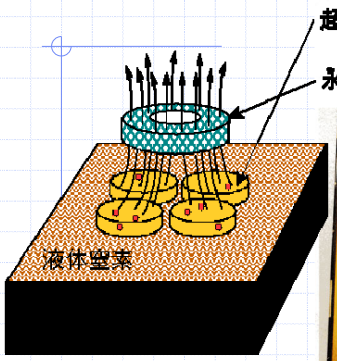


抵抗ゼロ
T < 10.4 K

2. マイスナー効果
物質の中に磁場が
入っていかない



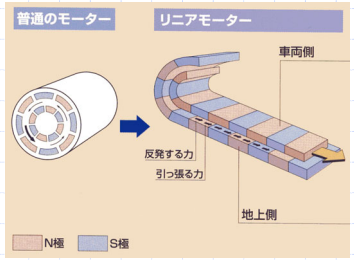
人間浮上

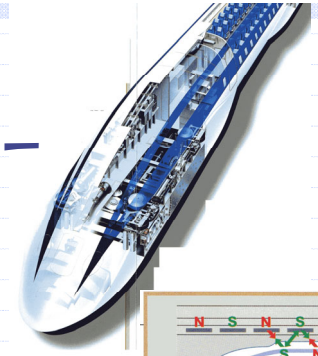


ピン止め効果

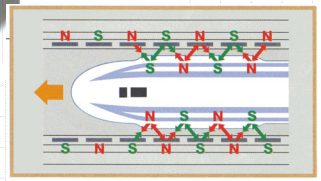
超伝導応用

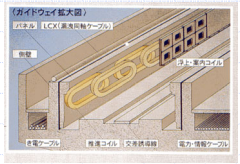
1. リニアモーターカー



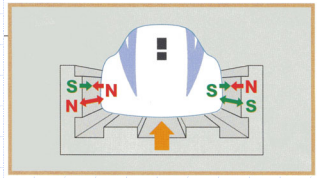


推進





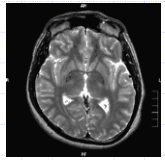
浮上

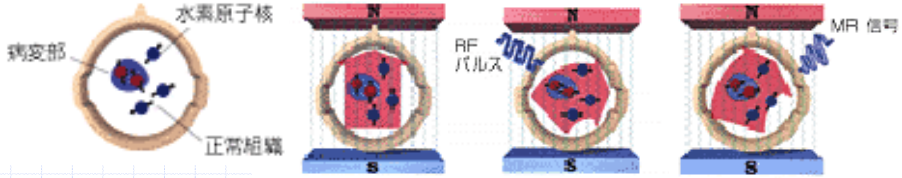


超伝導応用

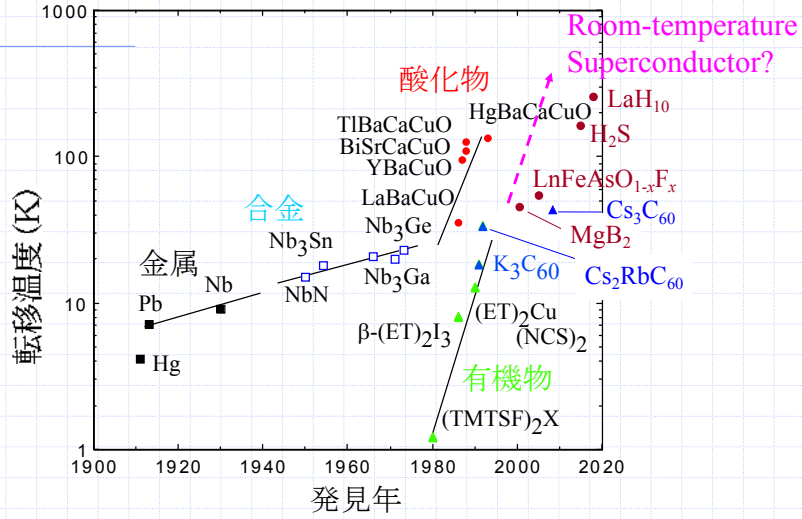
2. 医療用MRI

1 T = 10,000 G

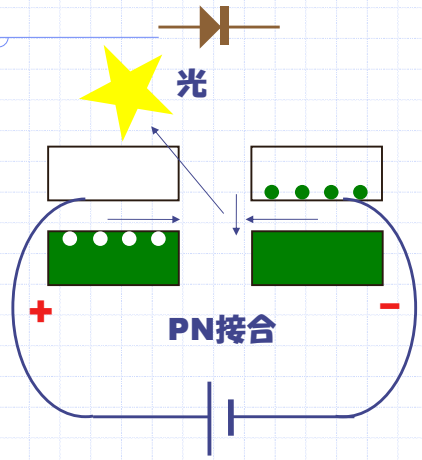


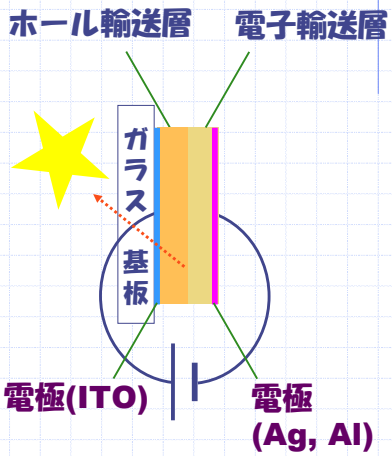


超伝導物質の転移温度と発見年

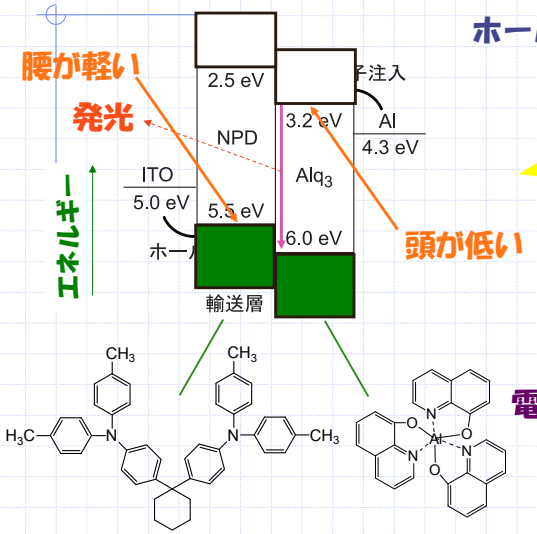


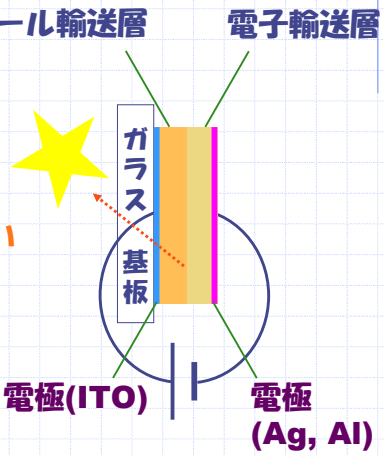
有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED)
有機EL (Electroluminescence)





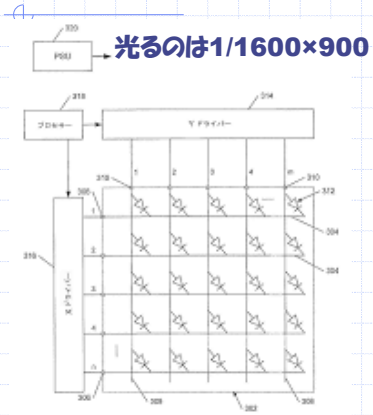
有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED)
有機EL (Electroluminescence)



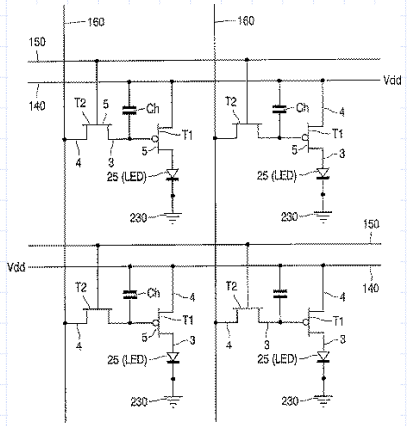


ディスプレーの走査線

パッシブマトリックス

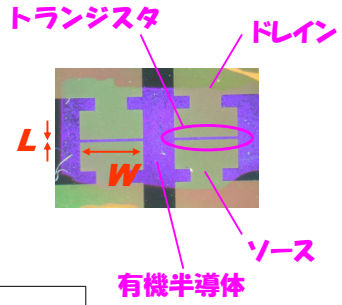


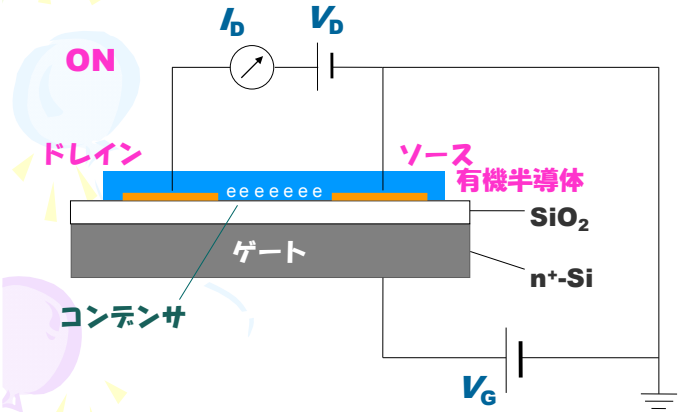
アクティブマトリックス



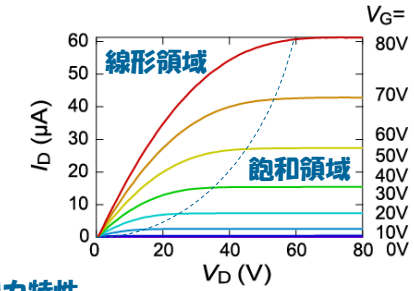
次が来るまで信号を記憶
→トランジスタが必要

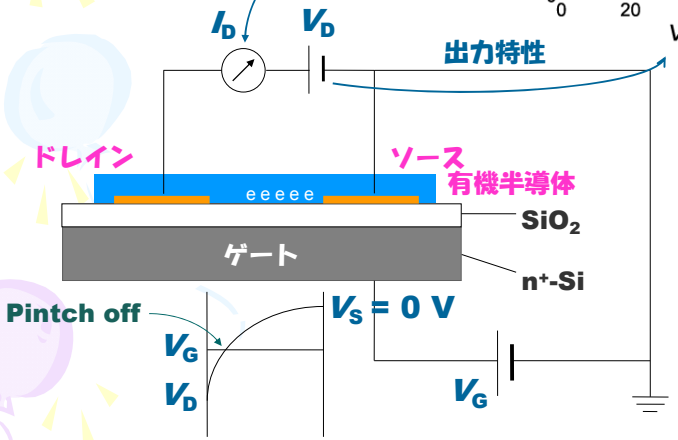
有機トランジスタの動作



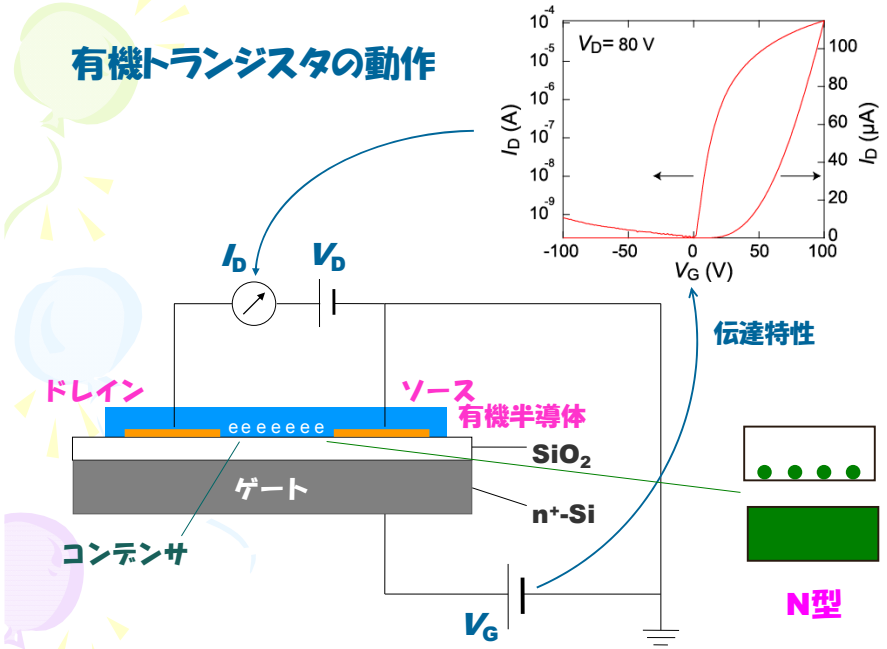


有機トランジスタの動作

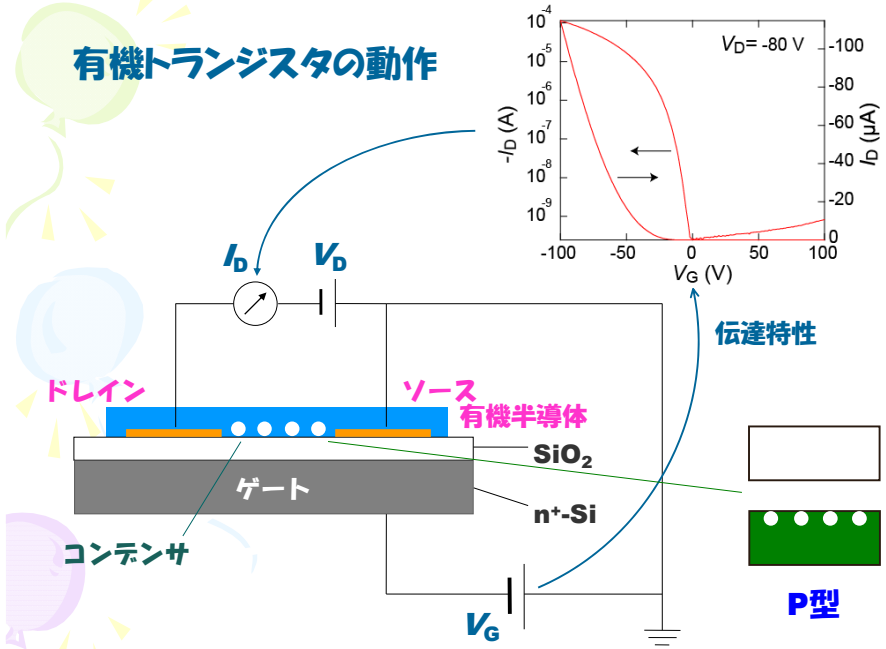




有機トランジスタの動作

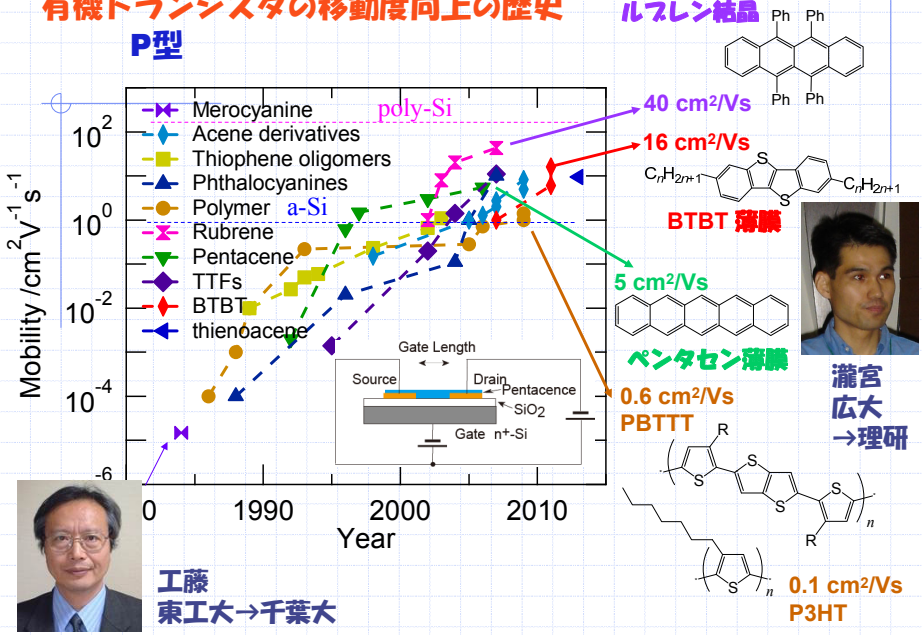


有機トランジスタの動作



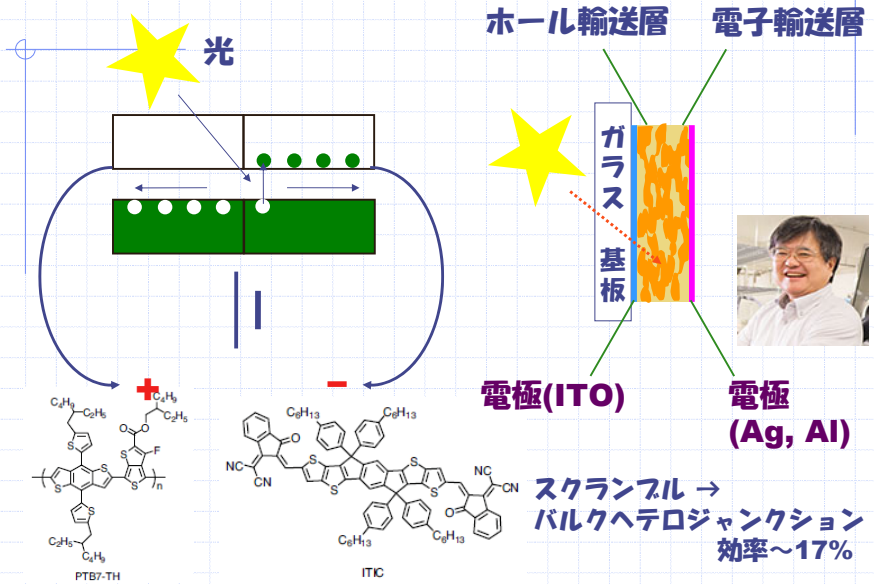
有機トランジスタの移動度向上の歴史

P型

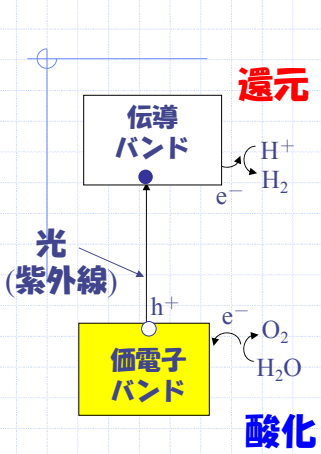


有機薄膜太陽電池　動作を反転

電気 ← 光

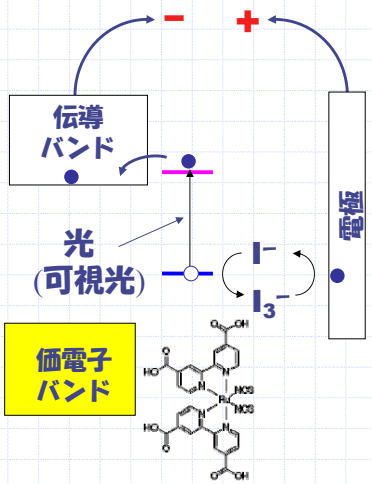


光触媒



TiO_2

色素増感太陽電池

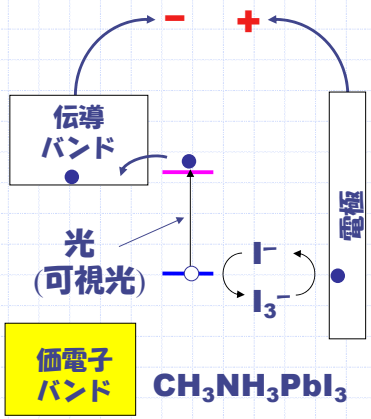


TiO_2　色素

効率　10%+α

ペロブスカイト色素増感太陽電池

効率
Si薄膜　15%
Si単結晶　25%
化合物半導体
>30%
有機薄膜　17%
色素増感　10%+α
ペロブスカイト
20%



$CH_3NH_3PbI_3$

TiO_2　色素

効率　20%

有機物が電気を流すためには：

(1) 共役π電子系

- π電子は動きやすい。
- 積み重なった方向にもそこそこ流れる。
- π共役系を使った酸化還元され易い分子。

(2) ドープすると高伝導になる：電荷移動

- 有機ドナー＋有機アクセプター
- 有機ドナー＋無機アニオン：ラジカルカチオン塩

(3) 化学的以外のキャリア生成

- 電極からのキャリア注入
- 光励起：光伝導
- 電界効果ドーピング

} 有機半導体
有機エレクトロニクス

有機エレクトロニクスと有機材料

東京工業大学 物質理工学院 材料系
有機材料分野　森　健彦

1. π電子は動き易い
2. ドープすると高伝導
3. π電子は酸化・還元され易い
4. もっとも高伝導なものは有機超伝導
   →室温超伝導の夢
5. 有機エレクトロニクス
   有機EL、有機トランジスタ
   → 印刷でフレキシブルで廉価なICをつくる