



## 2020 年度 助成

## 研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	電子スピン共鳴法を用いた $\pi$ 共役高分子の微視的電子機能解明
研究の結果	<p>本研究では、フレキシブルかつ環境負荷の小さい電子材料として注目される導電性高分子の電子状態を、電子スピン共鳴(ESR)法をはじめとする多様な実験手法により研究した。特に、導電性高分子のドーパ膜は電荷輸送材料のみならず、熱電変換素子の観点から注目されており、特性向上に向けた材料設計指針の解明が世界的に注目されている。</p> <p>本研究の初年度は、結晶性が高く優れた伝導/熱電特性が期待されてきた PBT TT のドーパ膜を対象に、ESR 法や磁気伝導度、X 線構造解析などを組み合わせて電荷輸送や熱電特性を調べた。その結果、高分子膜の結晶領域内ではドーピングに伴い絶縁体-金属転移が起こることを明らかにした。一方で、結晶間の境界領域では、低温では局在的な可変領域ホッピング(VRH)伝導になるものの、室温近傍では金属的なドメイン間接続が実現し、巨視的な金属状態が形成されることが明らかになった。このような巨視的金属転移に伴い熱電変換素子の出力因子が最大化することを我々は報告しており、金属転移をもたらす分子設計(主鎖骨格の高平面化)が熱電素子の効率化には重要であると明らかにした。</p> <p>2 年目は、主に高分子のアルキル側鎖変調効果を明らかにした。アルキル側鎖密度の小さい PQT と呼ばれる高分子は、同じ主鎖骨格を持ち側鎖密度の高い高分子 P3HT に比べドーパ膜の結晶性が向上し、ドーパント分子を含んだ安定化構造を示すことを明らかにした。このような構造はドーパ膜の電荷輸送/熱電特性向上に資すると期待できる。</p> <p>3 年目は、分子平面性の高い高分子材料 DPPT-TT ドーパ膜の電子状態を調べた。高い分子平面性は電荷輸送性能の向上につながると期待されるが、この材料は局在的な VRH 伝導を示し、PBT TT で見られた金属伝導は高ドーパ域でも観測されなかった。一方で、ESR 法による微視的評価では、DPPT-TT でも確かに金属状態が示され、少なくとも高分子の主鎖方向には非局在的な電子状態が実現していることが明らかになった。一方で、磁気伝導度測定では鎖間方向への非局在化の傾向が見えず、鎖間構造制御が高特性化の鍵になると示唆された。</p>
研究発表 (実績)	<p>原著論文</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. K. Kanahashi, Y.-Y. Noh, W.-T. Park, H. Yang, H. Ohta, <u>H. Tanaka*</u>, and T. Takenobu*, "Charge and thermoelectric transport mechanism in donor-acceptor copolymer films", <i>Phys. Rev. Research</i>, 2, (2020) 043330-1-10.</li> <li>2. H. Ito*, H. Mada, K. Watanabe, <u>H. Tanaka*</u>, T. Takenobu*, "Charge transport and thermoelectric conversion in solution-processed semicrystalline polymer films under electrochemical doping", <i>Commun. Phys.</i> 2, (2021) 8-1-9.</li> <li>3. S. Ito, K. Kanahashi, H. Ohta, H. Ito, T. Takenobu, <u>H. Tanaka*</u>, "Structure and thermoelectric properties of electrochemically doped polythiophene thin films: Effect of side chain density", <i>Appl. Phys. Lett.</i> 119, (2021) 183304-1-6.</li> <li>4. S. Kuroda, <u>H. Tanaka</u>, Y. Shimoi, "Microscopic observation of efficient intergrain charge transport processes in organic transistors of semicrystalline poly(3-hexylthiophene)" <i>Appl. Phys. Express.</i> 15, 041004-1-5 (2022).</li> </ol> <p>学会発表</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>H. Tanaka</u>, R. Yamatoko, S. Ito, T. Takenobu, "Signature of carrier delocalization in electrochemically doped conducting polymer DPPT-TT with electrolyte-gated transistor", 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials, D-5-02, Makuhari, Chiba, September 26-29, 2022 (Sep. 28). (Oral)</li> <li>2. <u>田中久暁</u>, 竹延大志, 「電解質ゲート法による導電性高分子薄膜の伝導・熱電物性制御」、第 71 回高分子討論会、北海島大学 2022 年 9 月 6 日(9/5-7 日)(依頼講演)</li> </ol>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。  
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。