

現代物理学の考え方

その5

電気の流れるプラスチック

南方久和・溝口憲治

2000年ノーベル化学賞受賞

「伝導性ポリマーの発見と開発」

白川英樹（筑波大名誉教授）

Alan J. Heeger (UCSB)

Alan G. MacDiarmid (PU)



10月11日 白川英樹 筑波大学名誉教授 ノーベル化学賞受賞

「伝導性ポリマーの発見と開発」の業績

Dr. Heeger (Prof. of **physics** at the University of California, Santa Barbara), Dr. MacDiarmid (Prof. of **chemistry** at the University of Pennsylvania)



PHOTO: ROLAND S. LUNDSTROM

Alan G. MacDiarmid
Professor at the University of Pennsylvania,
Philadelphia. USA.

Hideki Shirakawa
Professor Emeritus,
University of Tsukuba. Japan.

Alan J. Heeger
Professor at the University of California
at Santa Barbara. USA.

Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene

C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger

Department of Physics and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104

and

H. Shirakawa,^{*)} E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid

Department of Chemistry and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104

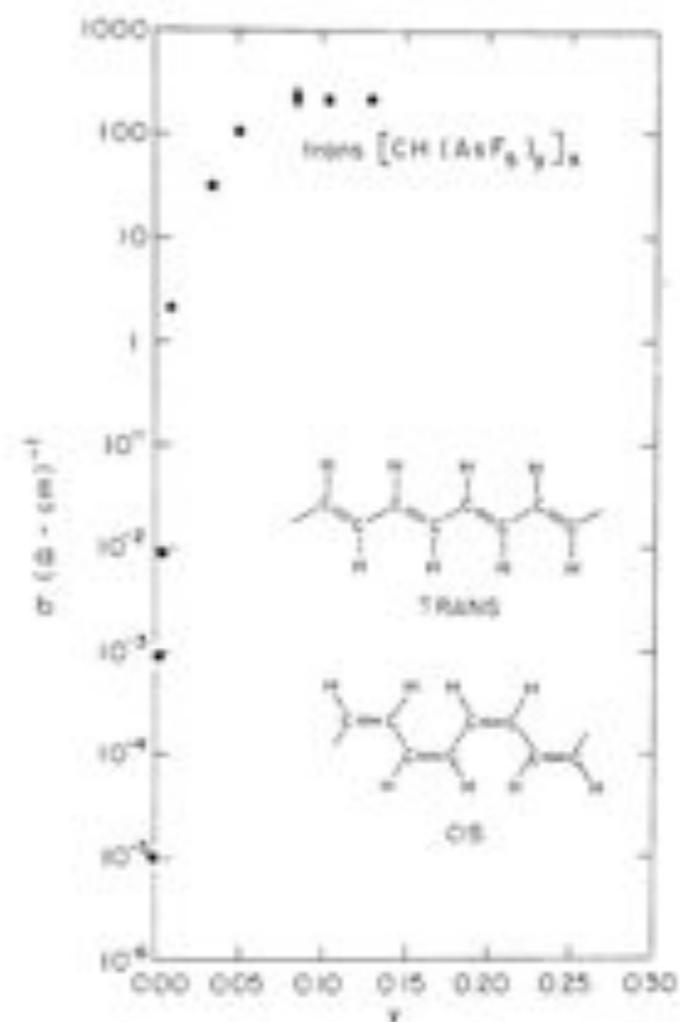
(Received 23 June 1977)

Doped polyacetylene forms a new class of conducting polymers in which the electrical conductivity can be systematically and continuously varied over a range of eleven orders of magnitude. Transport studies and far-infrared transmission measurements imply a metal-to-insulator transition at dopant concentrations near 1%.

We find that films of the semiconducting polymer, polyacetylene, show a dramatic increase in electrical conductivity when doped with controlled amounts of the halogens chlorine, bromine, or iodine, and with arsenic pentafluoride (AsF_5). The concentration dependence in combination with far-infrared transmission data suggests the occurrence of a metal-insulator transition as a function of dopant concentration.

Polyacetylene is one of the simplest linear conjugated polymers with a single-chain structure as shown in Fig. 1. Each carbon is σ bonded to one hydrogen and two neighboring carbon atoms consistent with sp^2 hybridization. The π electrons are therefore available to delocalize into a band. In the idealized situation of a uniform chain, the resulting conduction band would give rise to metallic behavior. However, such a system is unstable with respect to bond alternation, which causes the formation of an energy gap in the electronic spectrum. Studies of π - π^* transitions in short-chain polyenes show that the frequencies do not fall as λ^{-2} as expected for a free-electron picture, but appear to saturate at $\Delta E_{(\pi \rightarrow \pi^*)} \approx 2.4 \text{ eV}$.¹ Bond alternation is present in the polymer and would be expected to lead to semiconducting behavior. However, Ovchinnikov² has stimulated the bond-alternation energy gap to be too small and attributed the observed value to Cou-

polycrystalline films of $(\text{CH})_x$, and developed techniques for controlling the *cis/trans* content.^{4,5} These materials are semiconductors⁶; the *trans* isomer is the thermodynamically stable form at room temperature.

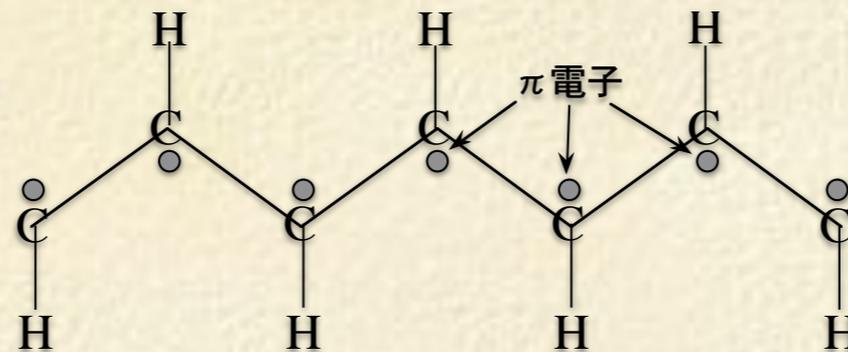






導電性ポリマーの発見と開発

どんな構造をしているのか？



電気が流れるか？流れないか？

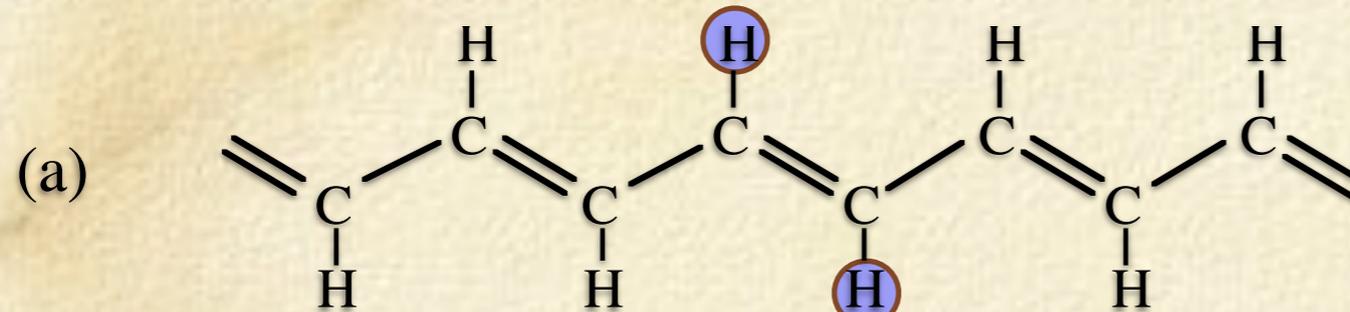
=> エネルギーギャップ

応用は？

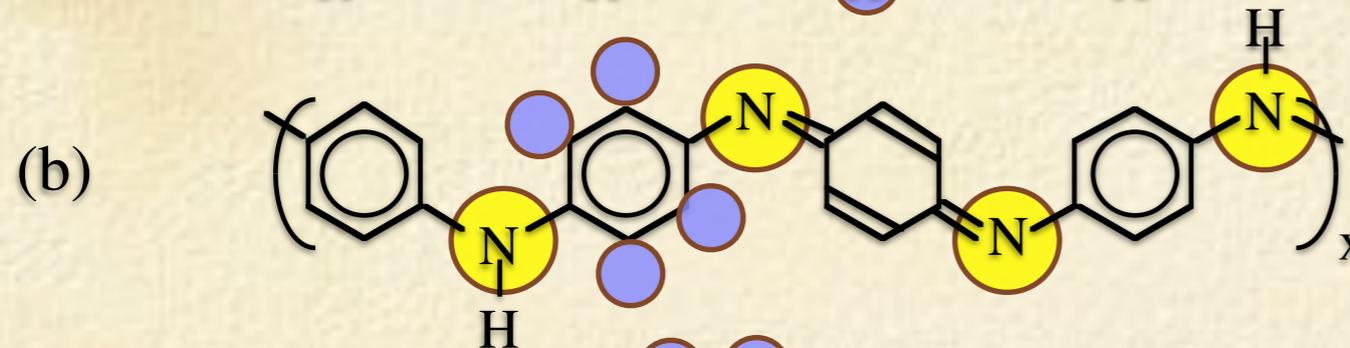
2次電池、太陽電池、電界発光表示器、トランジスタ、電子ペーパー

種々の導電性ポリマー

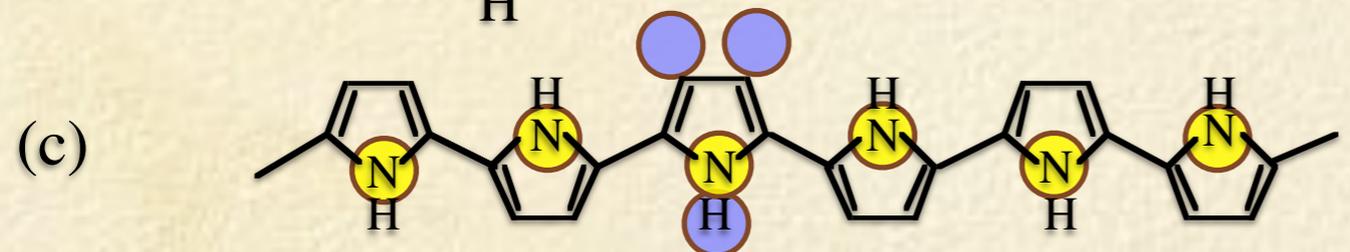
1車線の高速道路・・・！



t-PA
trans-Polyacetylene



PANI
Polyaniline

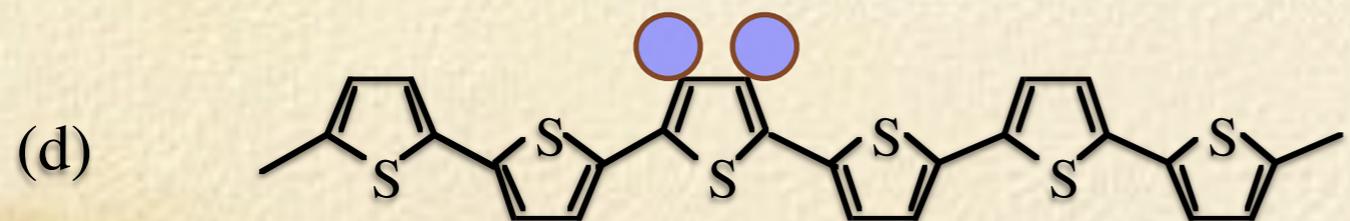


PPY
Polypyrrole

生命体の材料

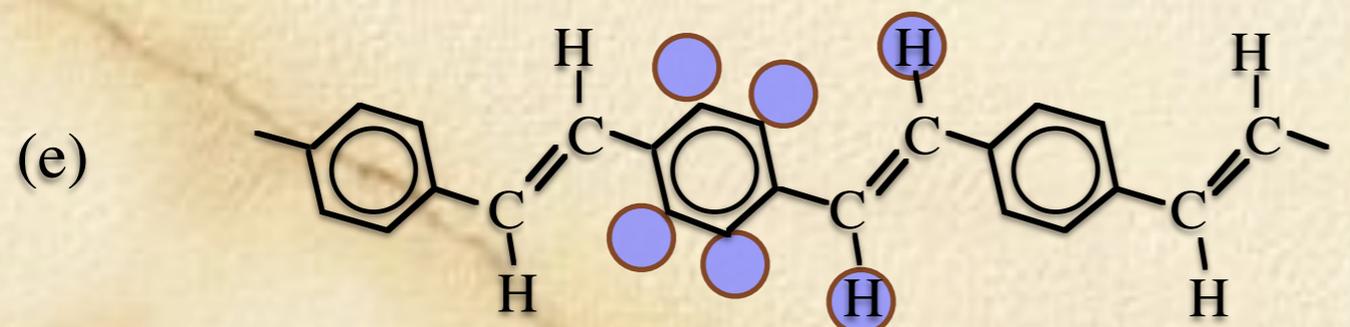
炭素 C

窒素 N



PT
Polythiophene

酸素 O



PPV
Poly-p-phenylene-vinylene

水素 H

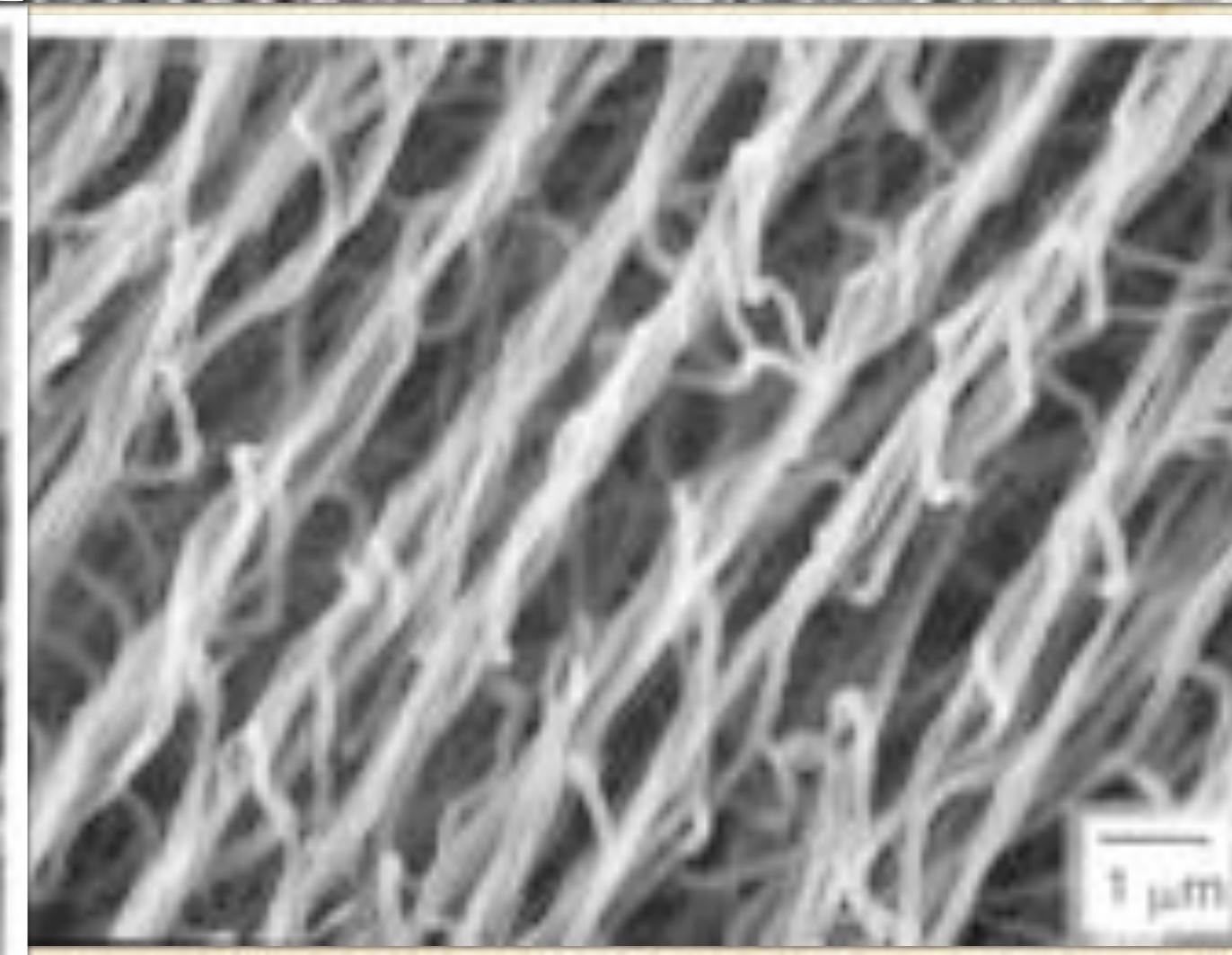
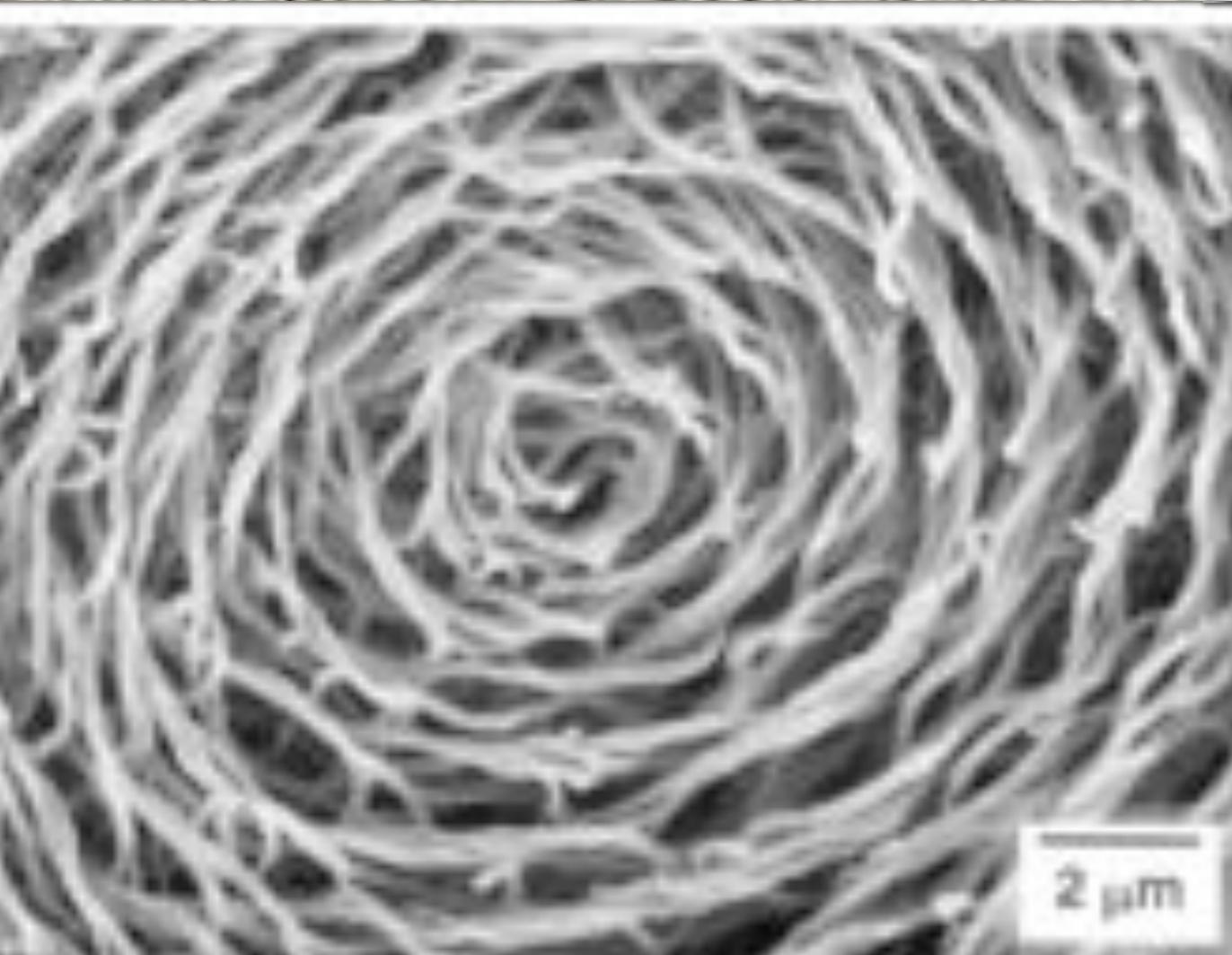
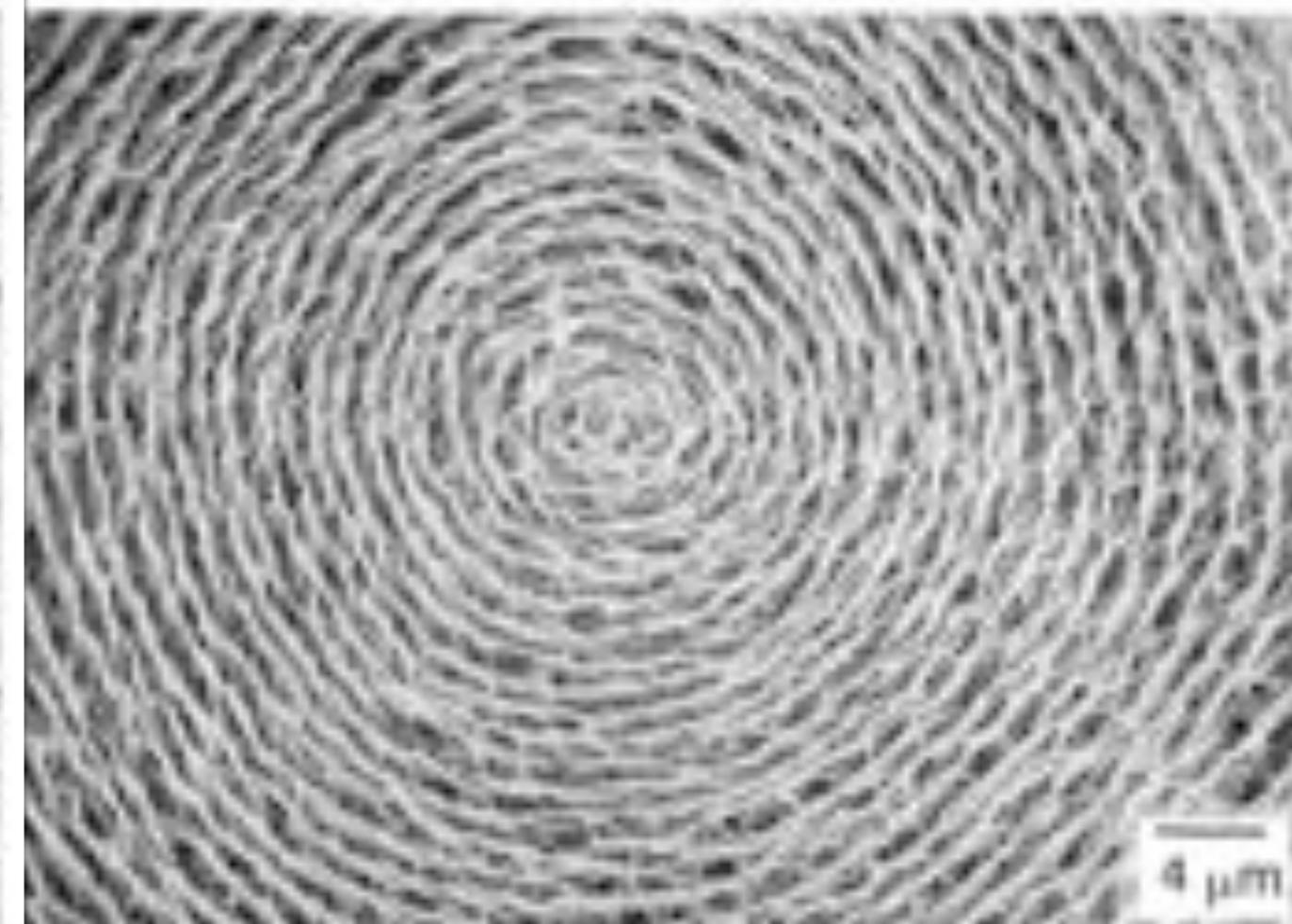
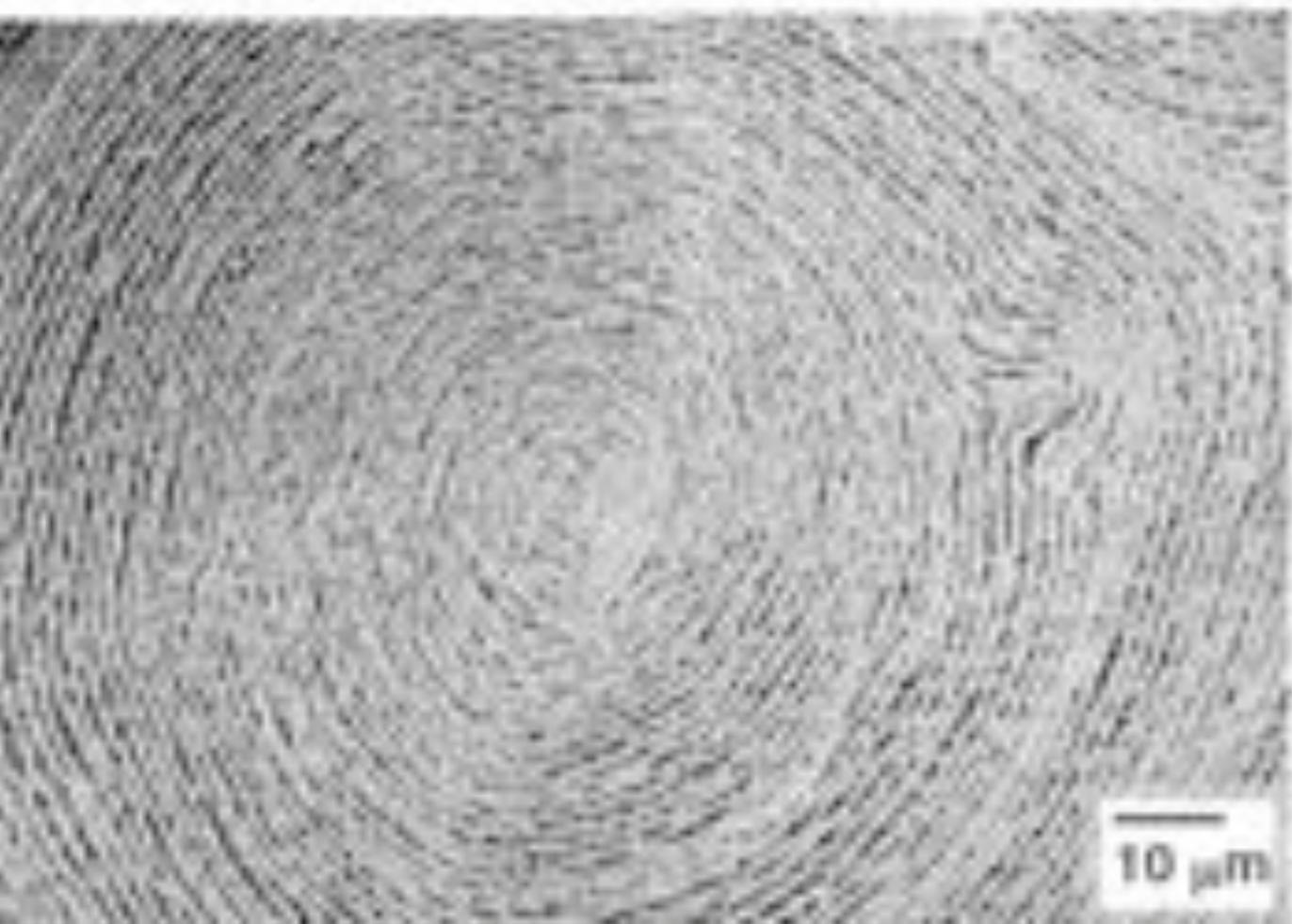
ねじれた導電性ポリマー

ヘリカルポリアセチレン

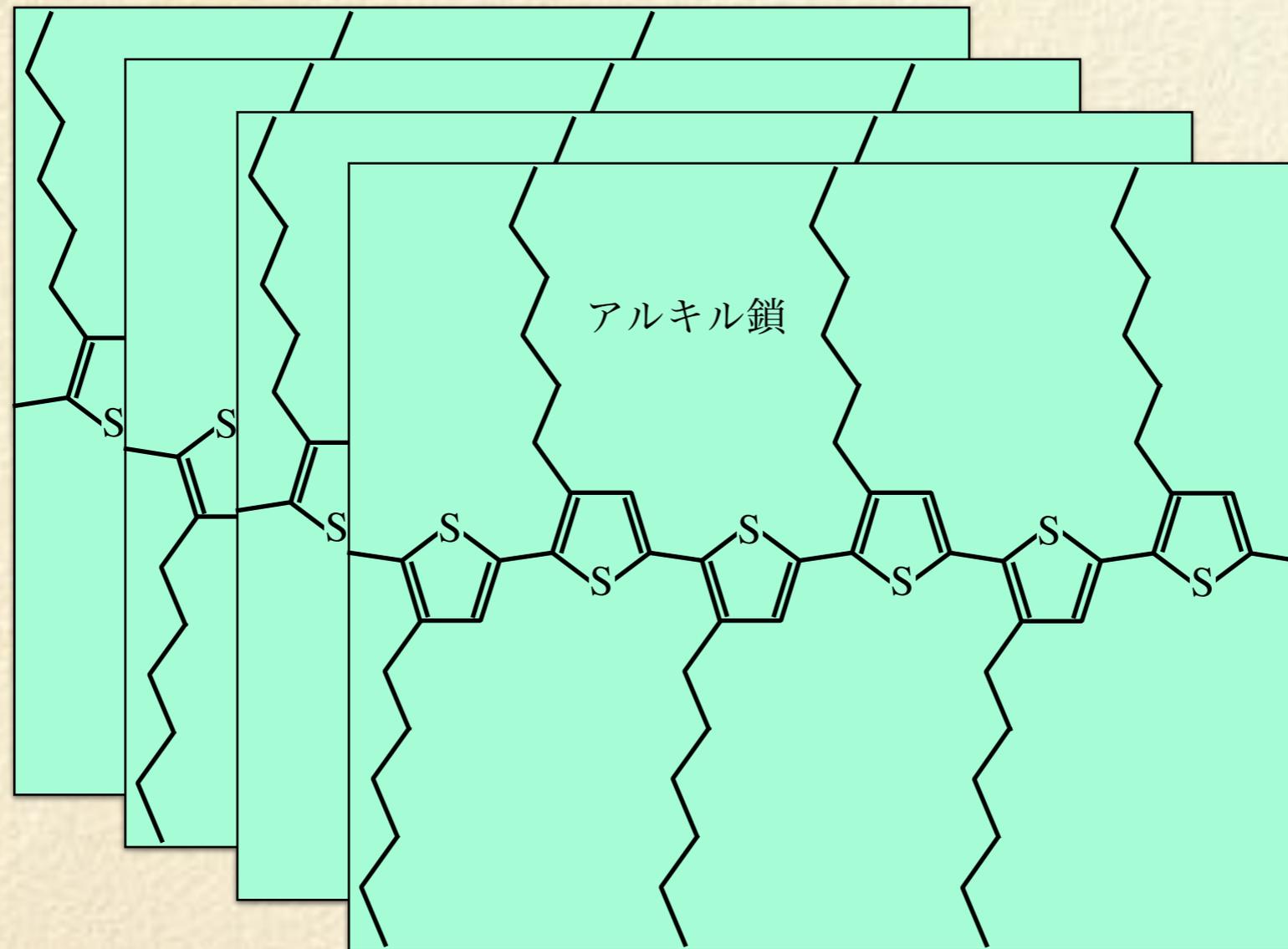
ナノコイル・分子コイル

赤木和夫

(白川英樹先生の弟子)

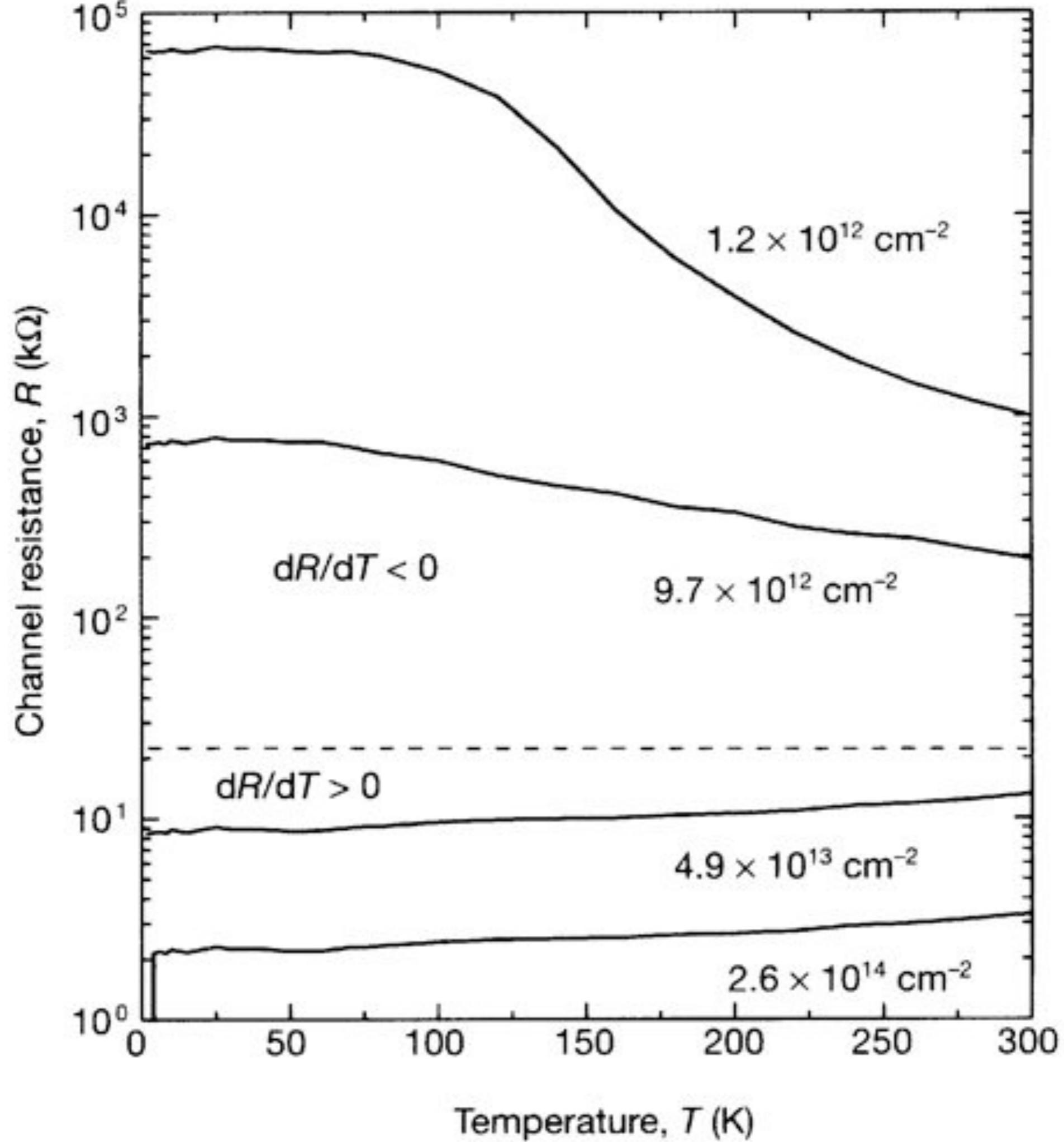


そろった導電性ポリマー



複数車線の高速道路・・・!

活発な電子の動きが特徴



電気が流れるか？流れないか？

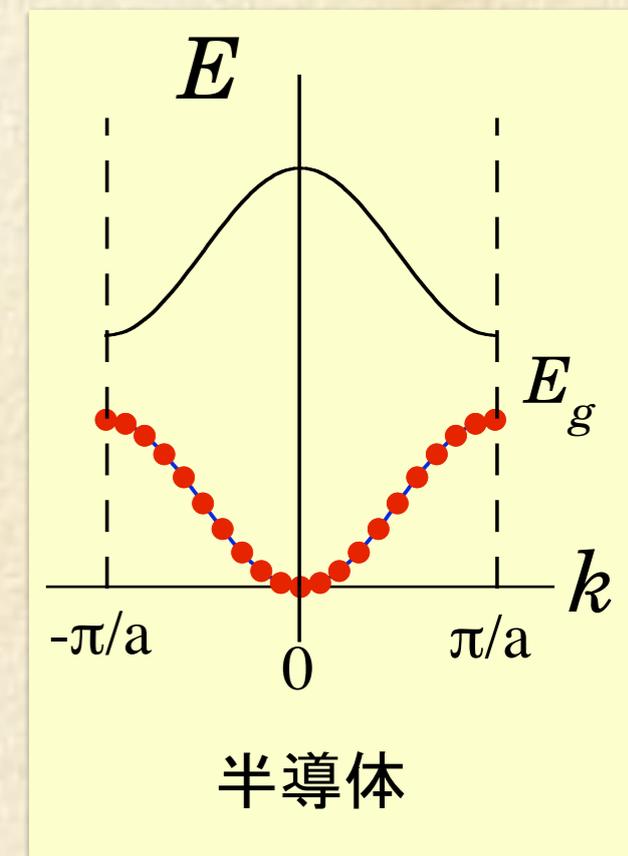
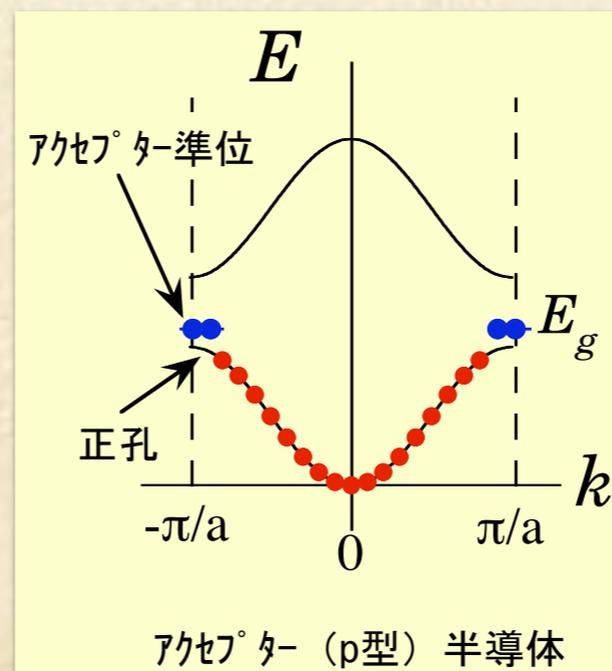
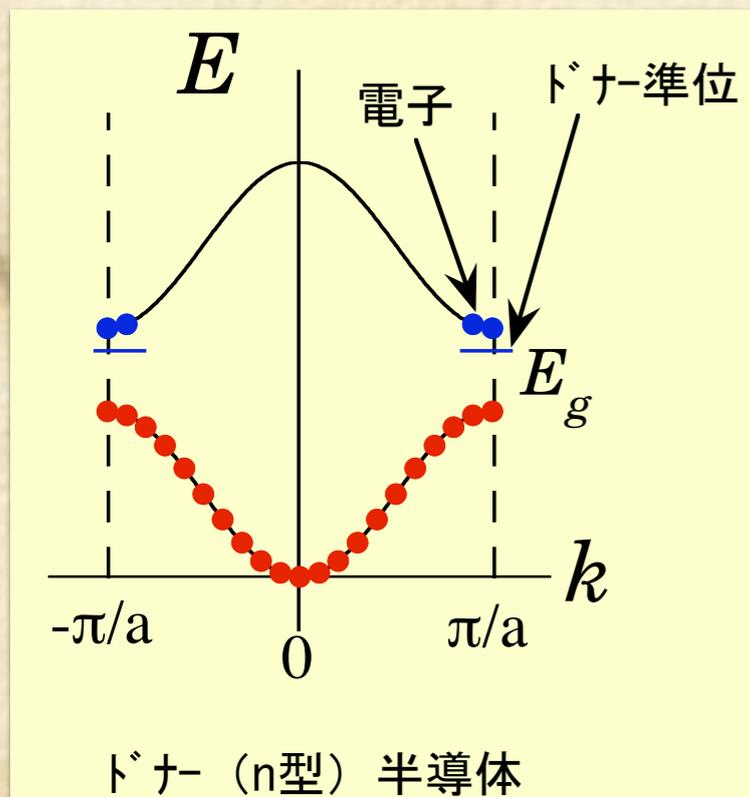
○ エネルギーギャップの大きさ

絶縁体と半導体

土台を支える「 σ 電子」と気ままな遊び人「 π 電子」

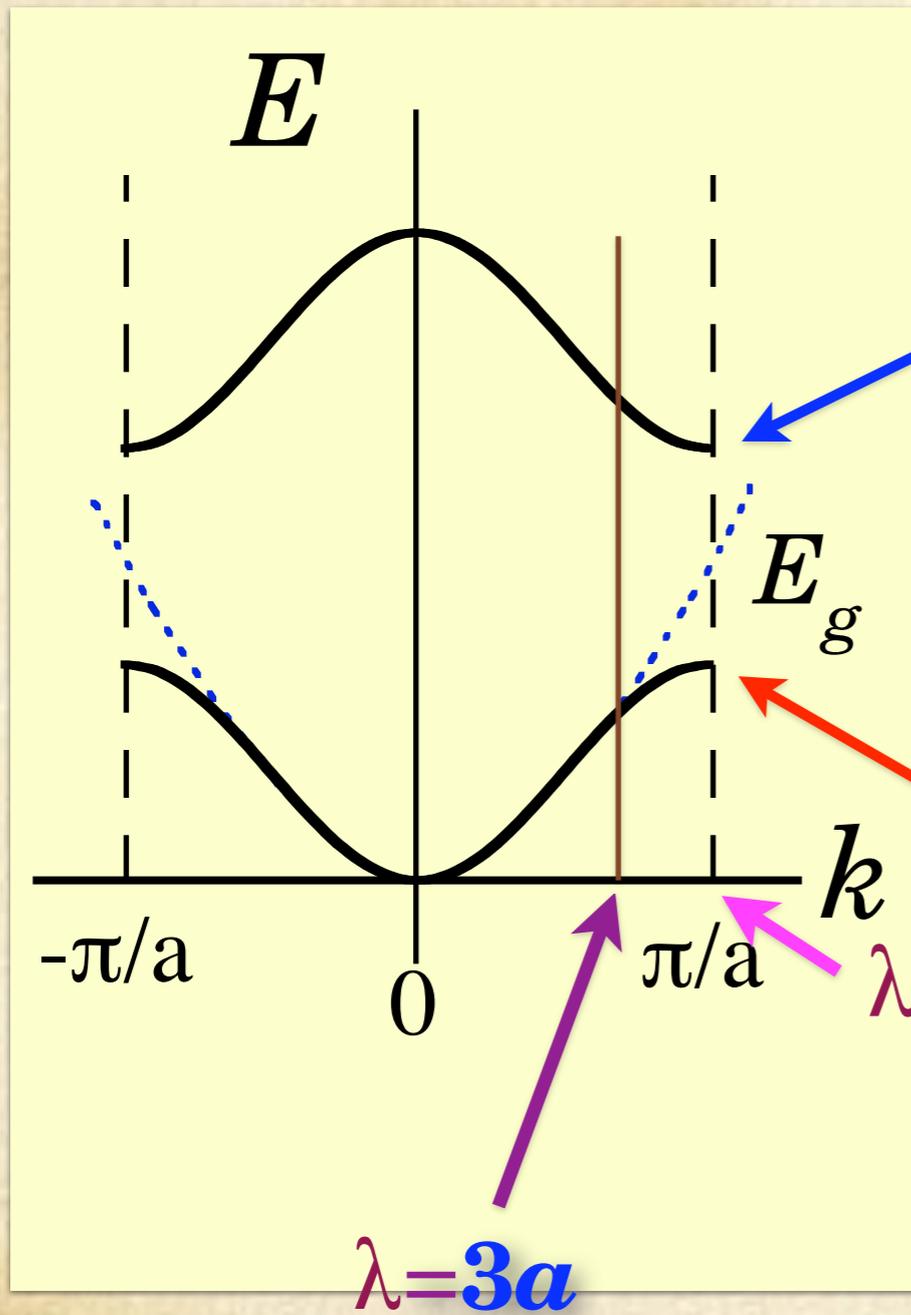
○ 電子の運動が変化できるスキマ

電子・正孔のドーピング

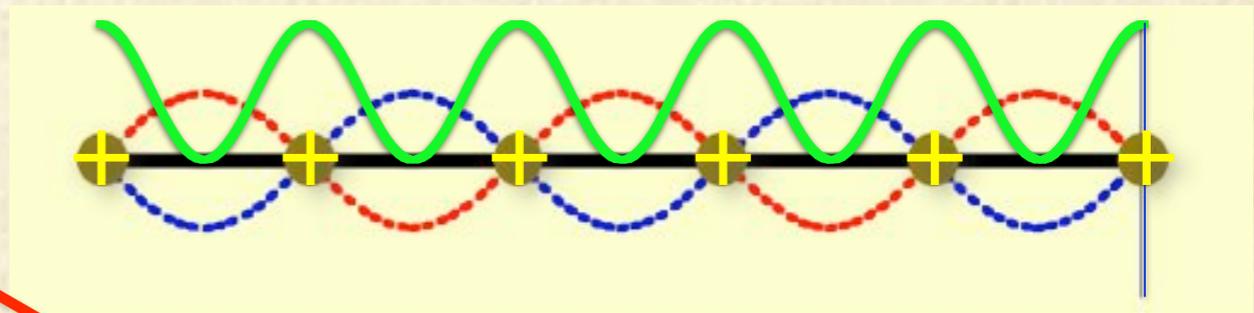
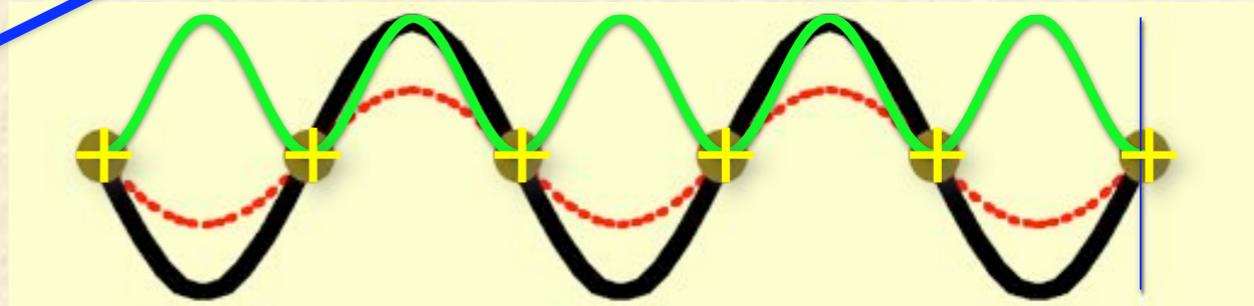




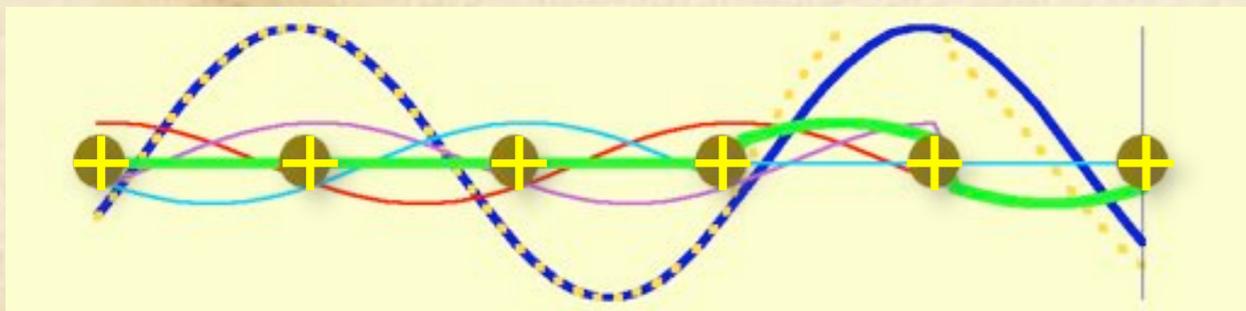
エネルギーバンドとギャップ E_g



イオン間に電子



イオン上に電子





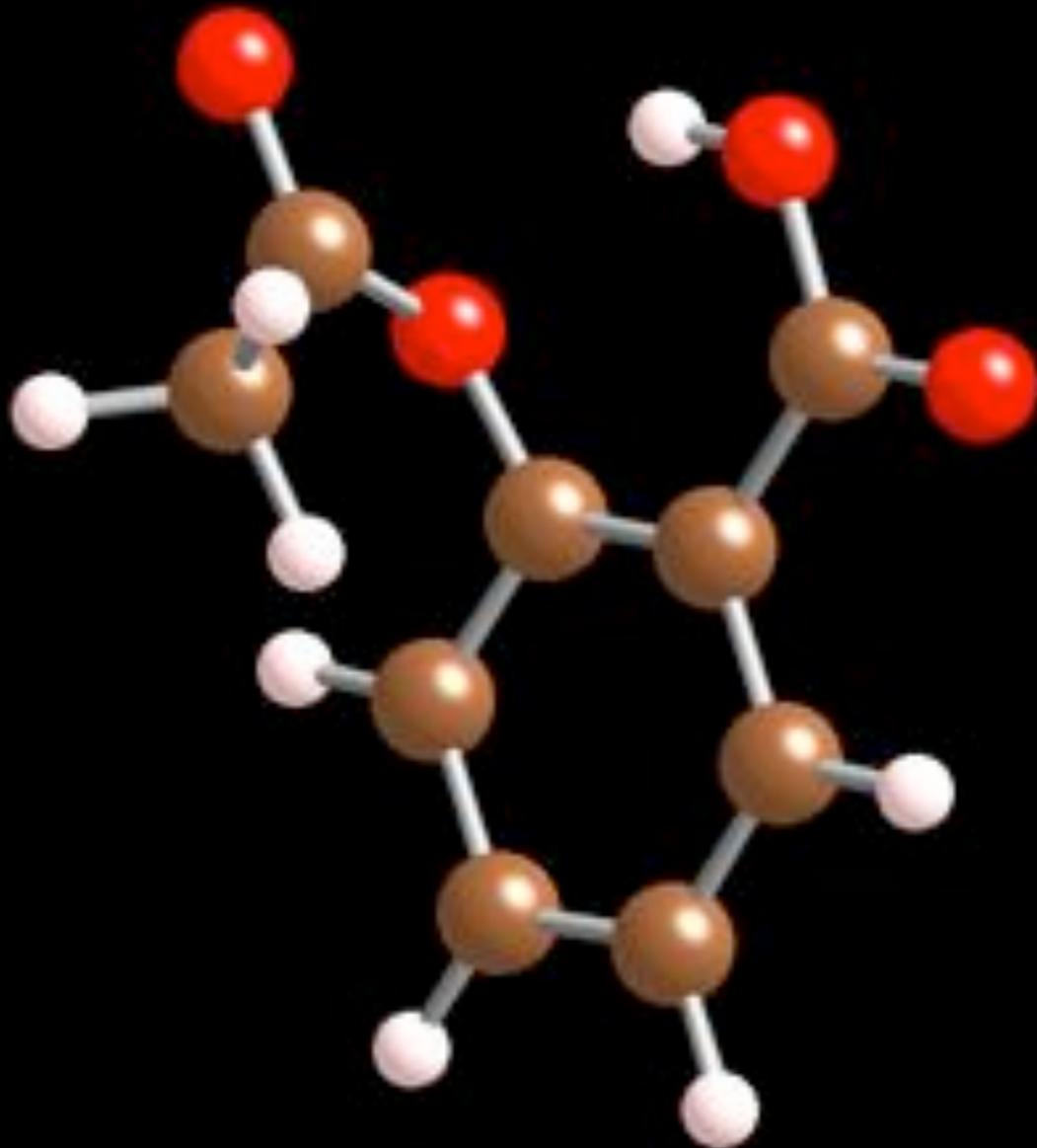
○ エネルギーギャップの大きさ

土台を支える「 σ 電子」と気ままな遊び人「 π 電子」

σ 電子の
骨格のみ 4本

絶縁体

例: ダイヤモンド



σ 電子
骨格が 3本
+
 π 電子1つ

半導体

例: グラファイト
ベンゼン

σ

π

半導体

σ

π
 σ

絶縁体

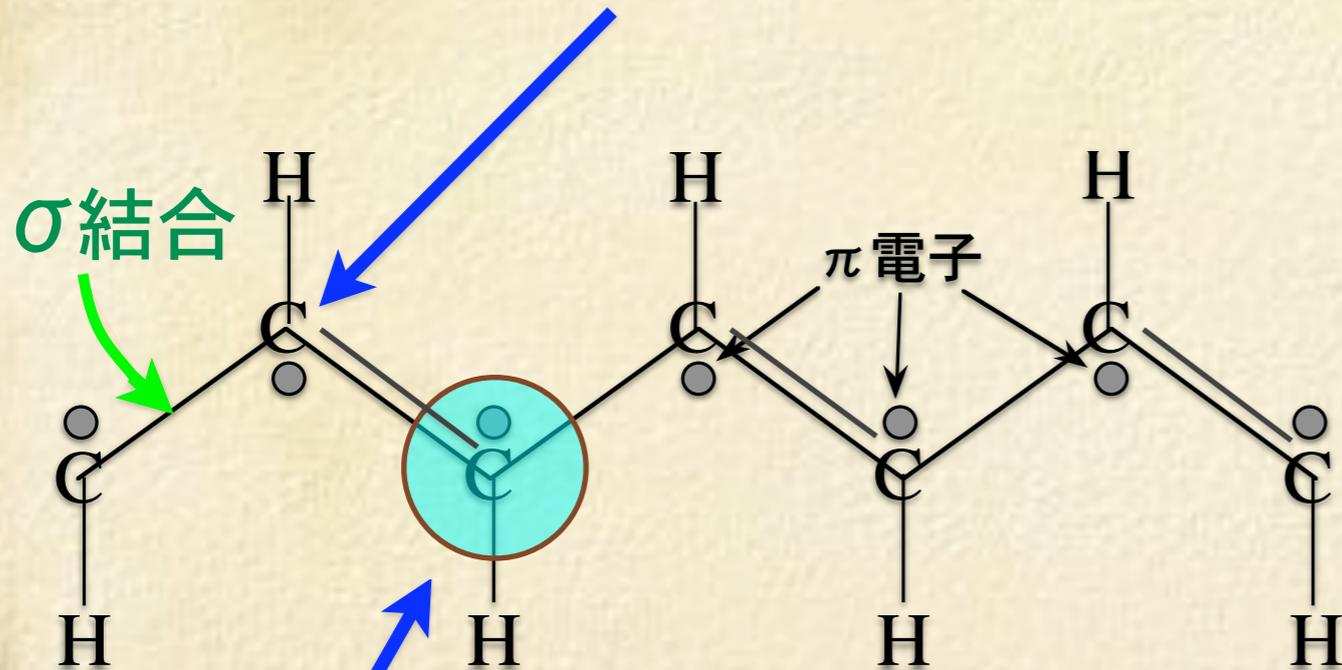
σ



○ 電子の運動が変化できるスキマ

電子・正孔のドーピング

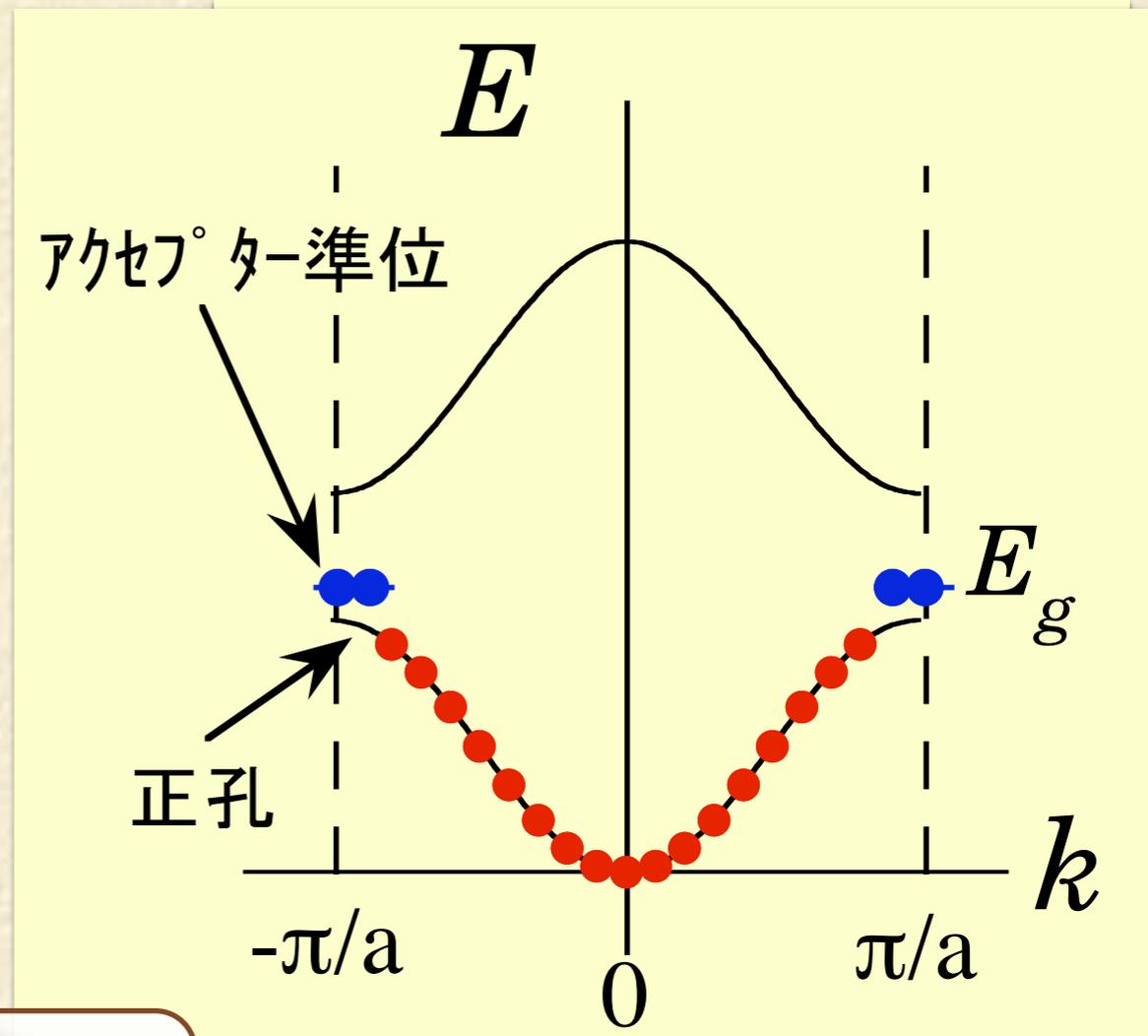
結合の手が3本の炭素原子



遊び人・π電子

と言えどスキマが...

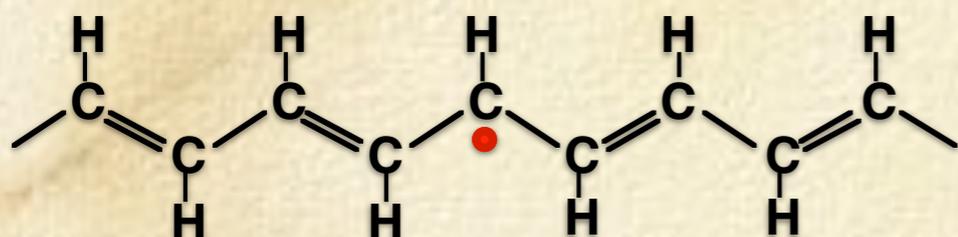
アクセプター
B, Al, Ga, など



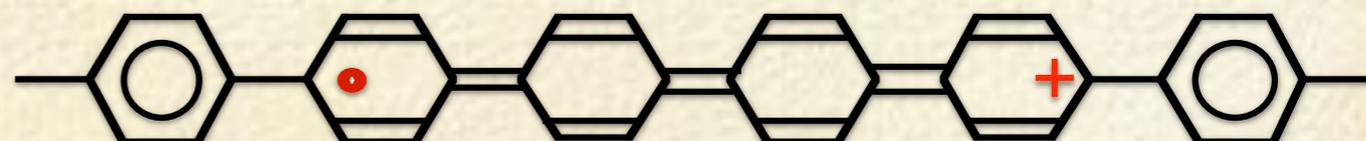
アクセプター (p型) 半導体

エネルギーギャップ中の忍者？

中性ソリトン



非縮退系共役高分子の正ポーラロン



ソリトン

中性

正

負

ポーラロン

正

負

バイポーラロン

正

負

1/2

0

0

スピン

1/2

1/2

0

0

0

+e

-e

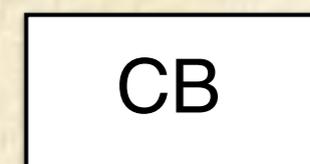
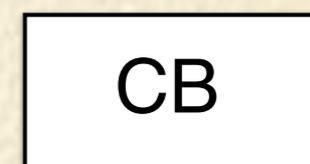
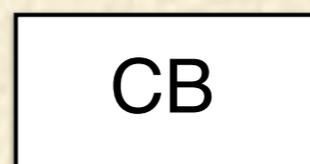
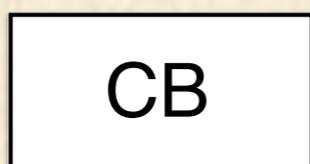
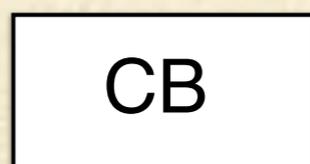
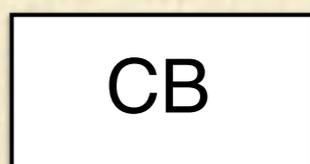
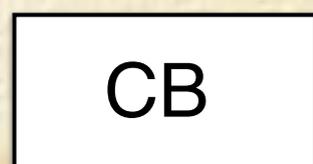
電荷

+e

-e

+2e

-2e

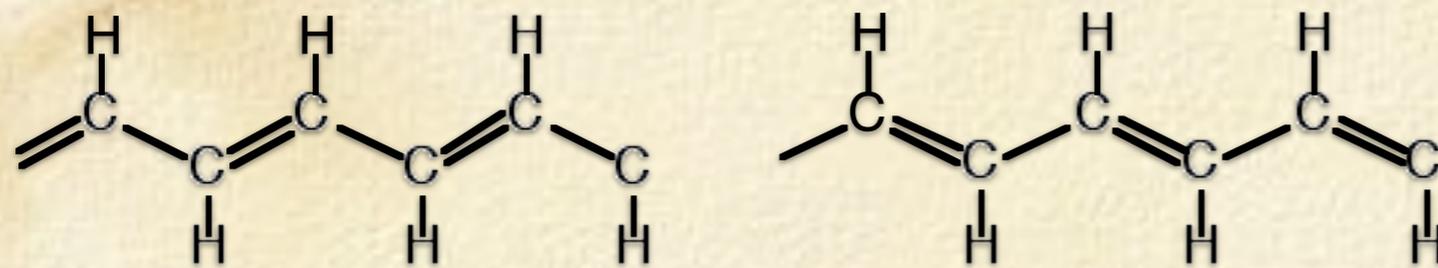


そこで、

半導体 \Rightarrow 導体

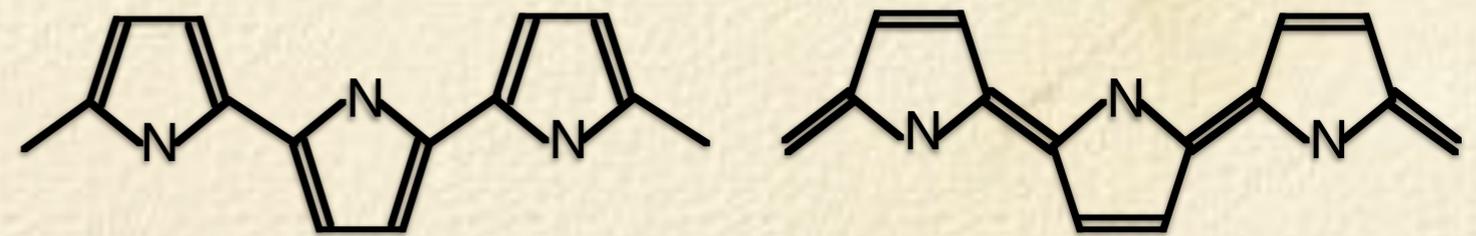
ドーピング

低ドーピングと エネルギーギャップ中の素励起



2つの構造のエネルギーが等しい

↓
縮退系



芳香族型

キノイド型

2つの構造のエネルギーが異なる

↓
非縮退系

縮退系のソリトン

ソリトン

中性

正

負

1/2

0

0

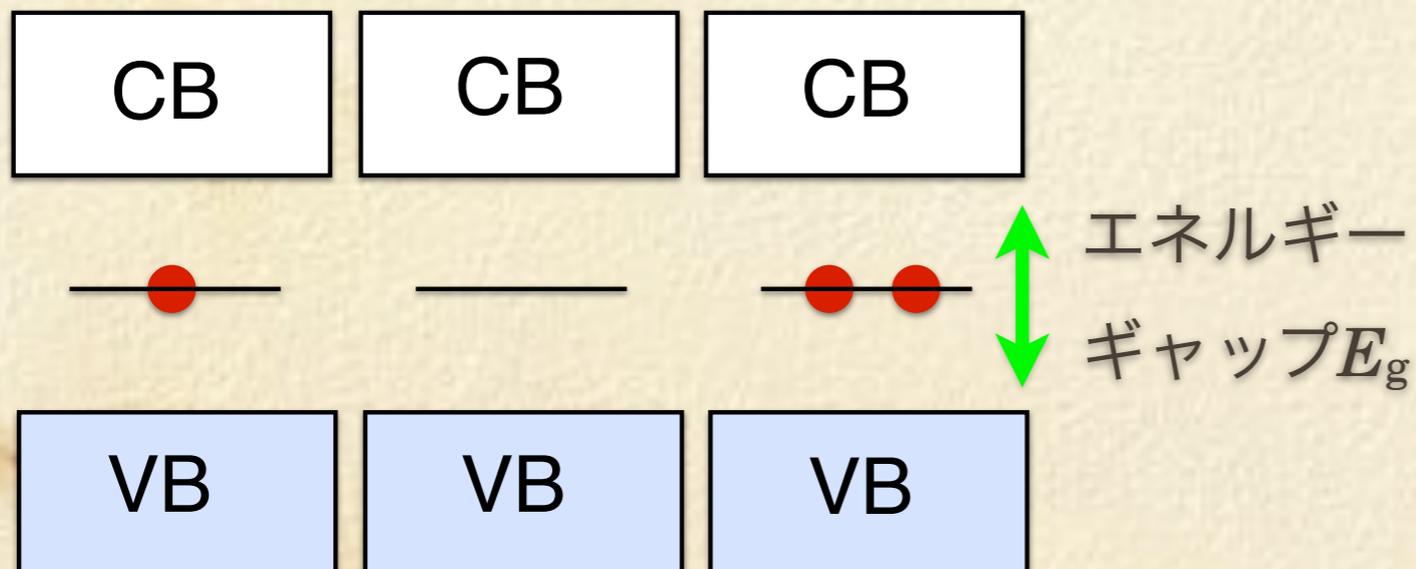
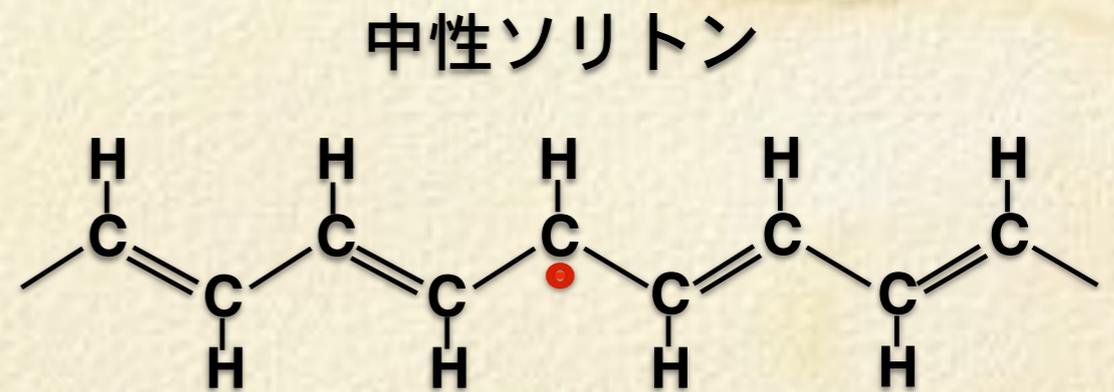
スピン

0

+e

-e

電荷



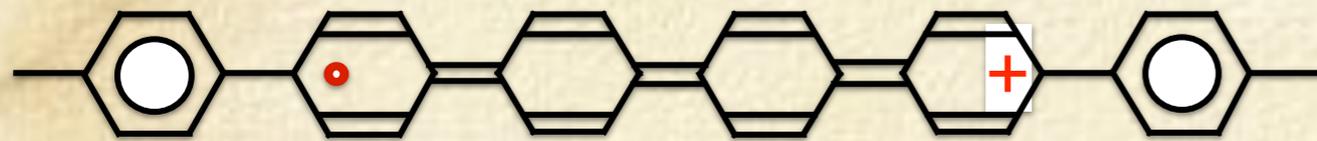
結合交代の欠陥
としての
ソリトン

奇数個の炭素



非縮退系のポラロン

非縮退共役高分子の正ポラロン



電子ドーピングによる
ポラロン生成

ポラロン

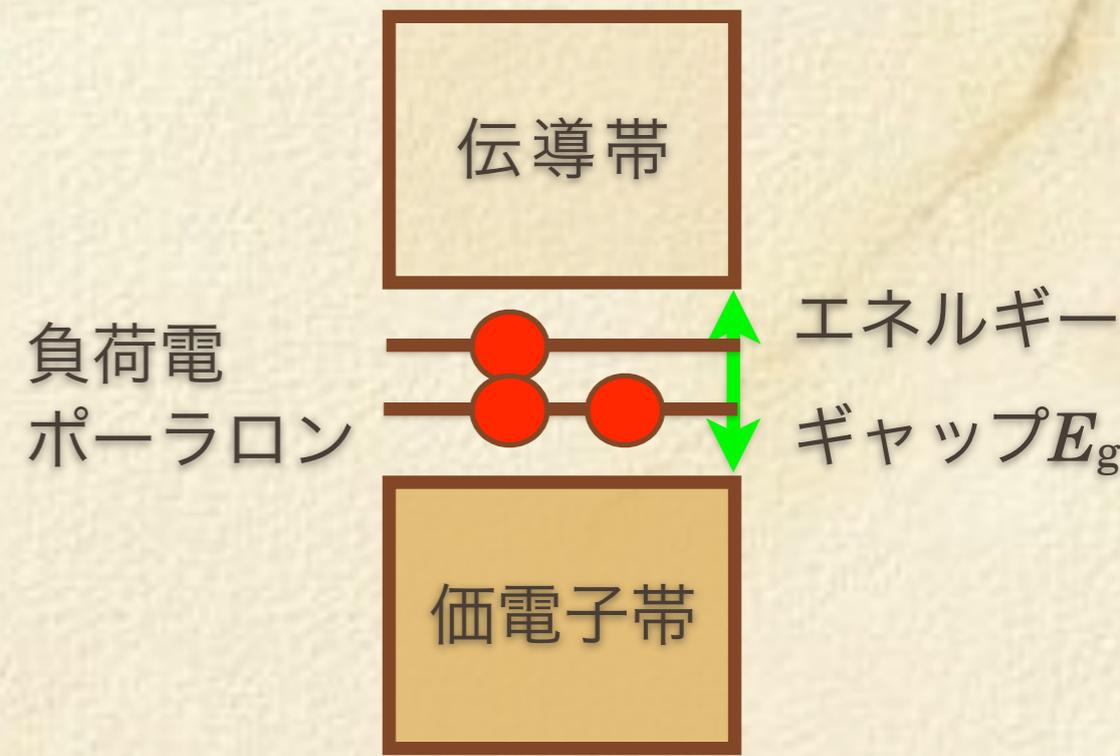
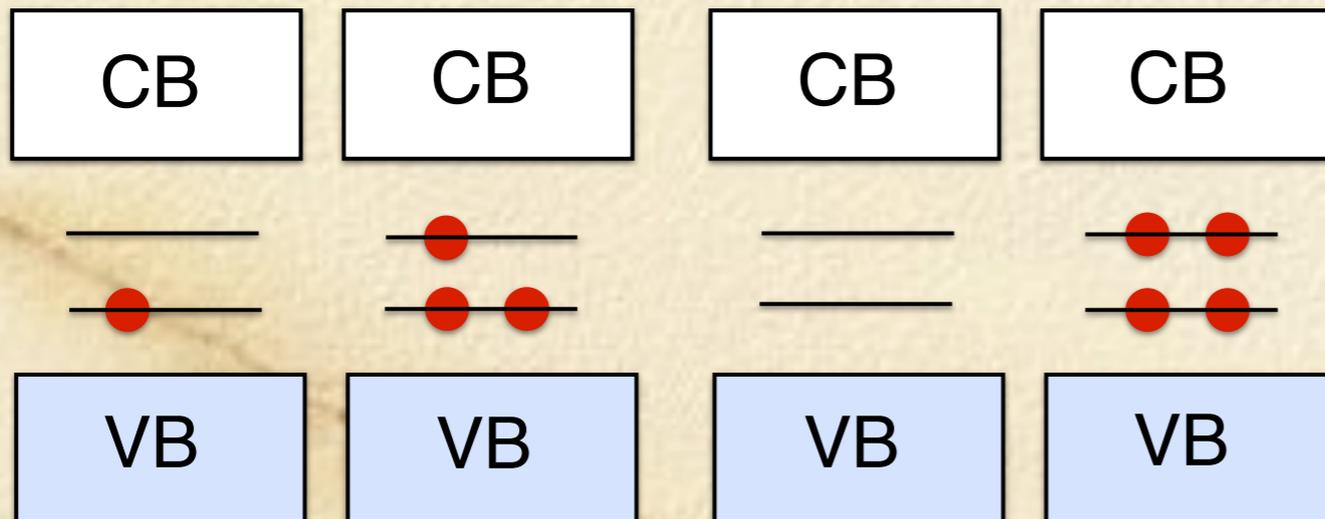
バイポラロン

正 負

正 負

| | | |
|-----|-----|-----|
| スピン | 1/2 | 1/2 |
| 電荷 | +e | -e |

| | | |
|-----|-----|-----|
| スピン | 0 | 0 |
| 電荷 | +2e | -2e |



ドーピングにより結合交代が
緩んで、ギャップが減少する

半導体の応用素子の例

1. pn型接合ダイオード
2. 発光ダイオード
3. 太陽電池

有機電界発光(EL)ディスプレイ

明るい

きれいな

軽い

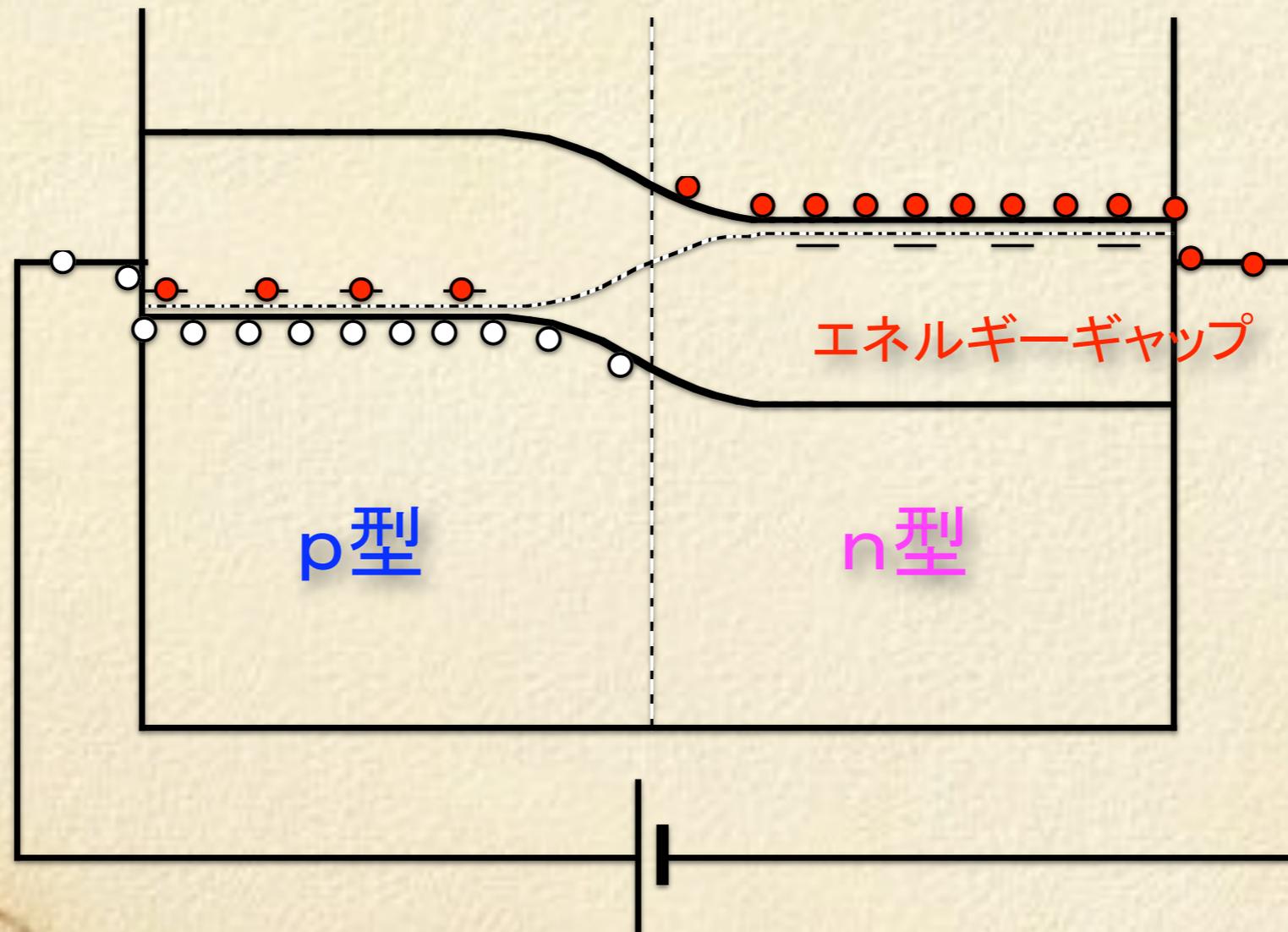
安い(期待)

フレキシブル

薄型軽量、低消費電力、高コントラスト、広視野角、高速応答、高色再現が可能な自発光タイプの表示素材

電界発光の原理

電子—正孔の対消滅が**光**に

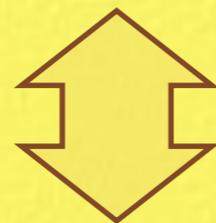


発光の色は？

エネルギーギャップ E_g

出てくる光の振動数: $\nu = E_g/h$

エネルギーギャップの大きさ E_g

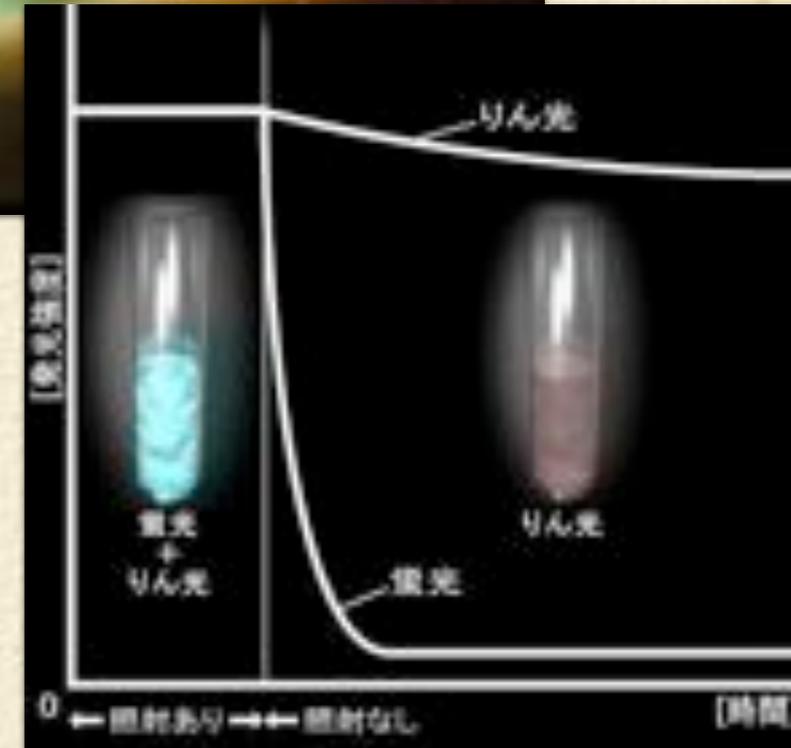
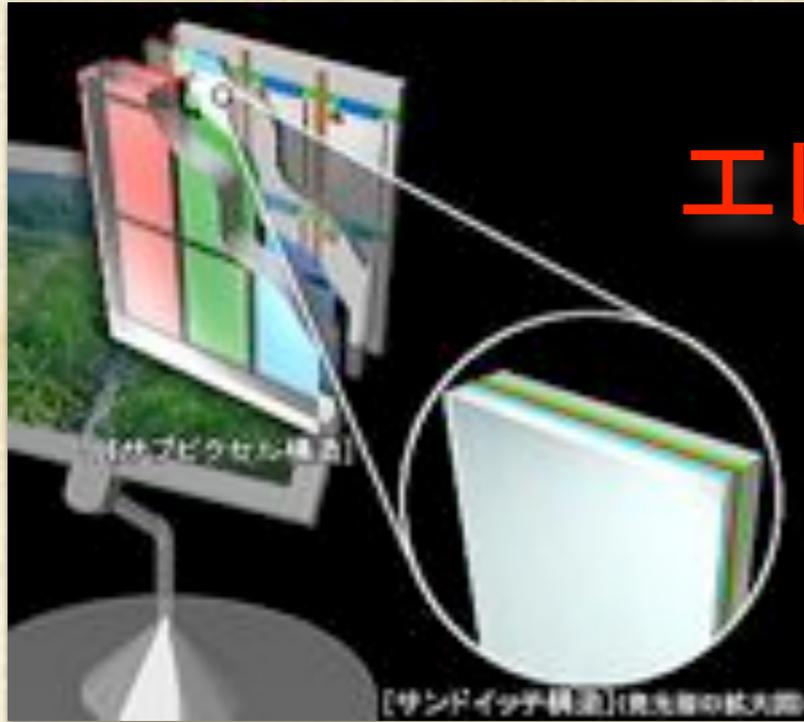


発光する色: 赤・青・緑

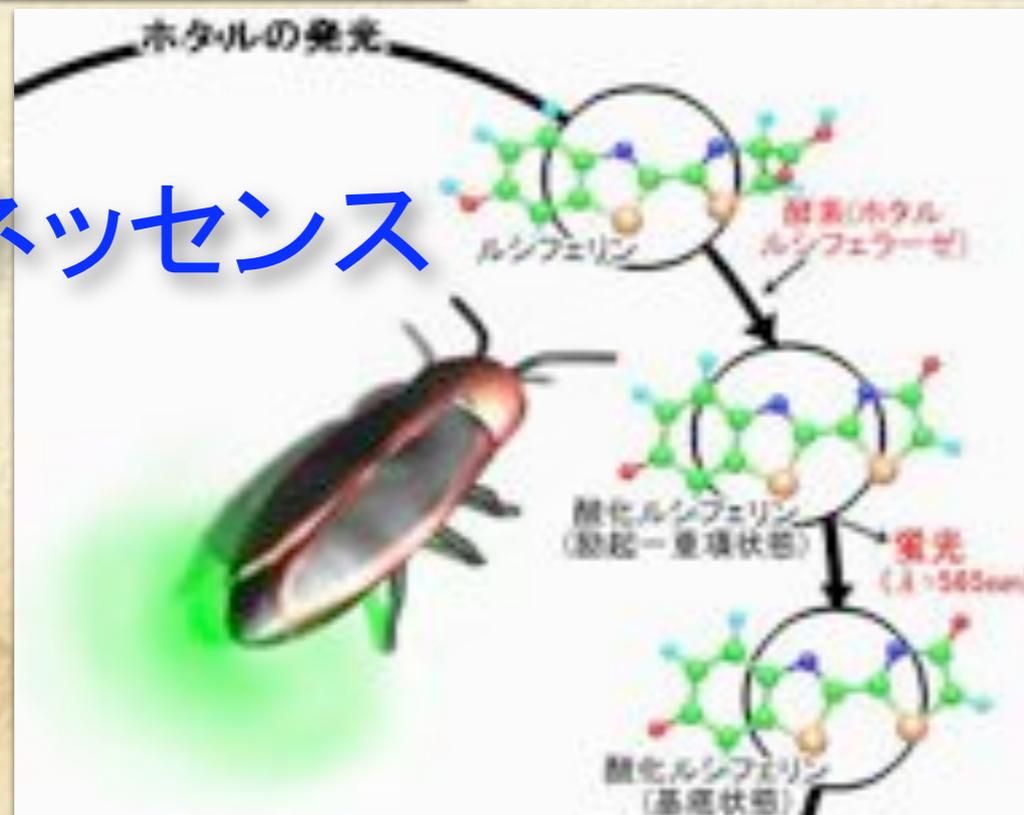


発光の色々

エレクトロルミネッセンス



ケミルミネッセンス



フォトルミネッセンス ルビーの輝き



液晶ディスプレイとの比較

有機ELディスプレイ

特徴

自発光

高輝度(600cd/m²)

視野角(360度も!)

早い応答性(μ sec)

省エネ(<1/2)

高いコントラスト($\sim\infty$)

薄い(2-4mm)

液晶ディスプレイ

残された問題点

光源が必要

輝度(300cd/m²)

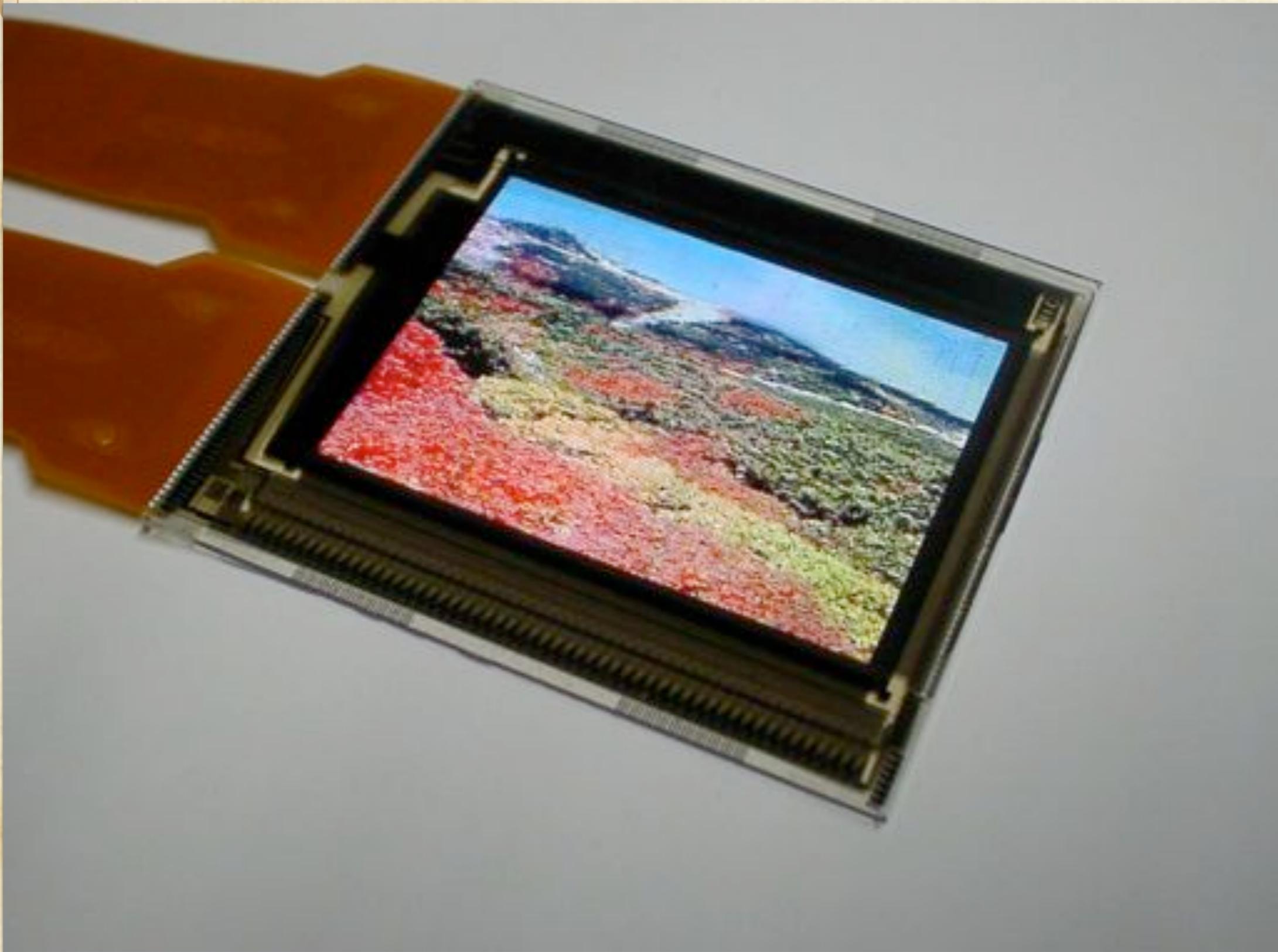
視野角(170度)

応答性(msec)

電力

コントラスト(<5,000)

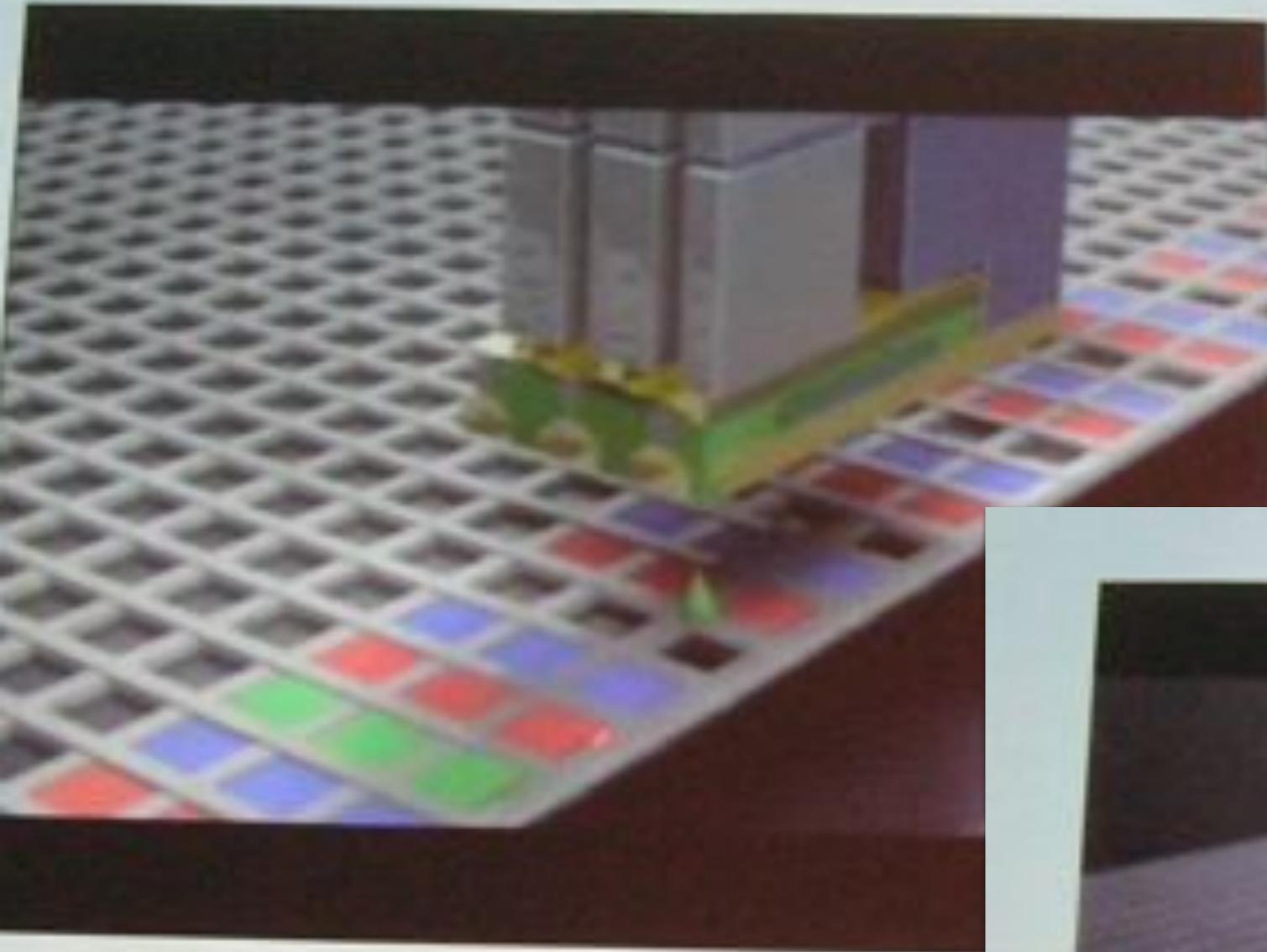
厚い(15-20mm)



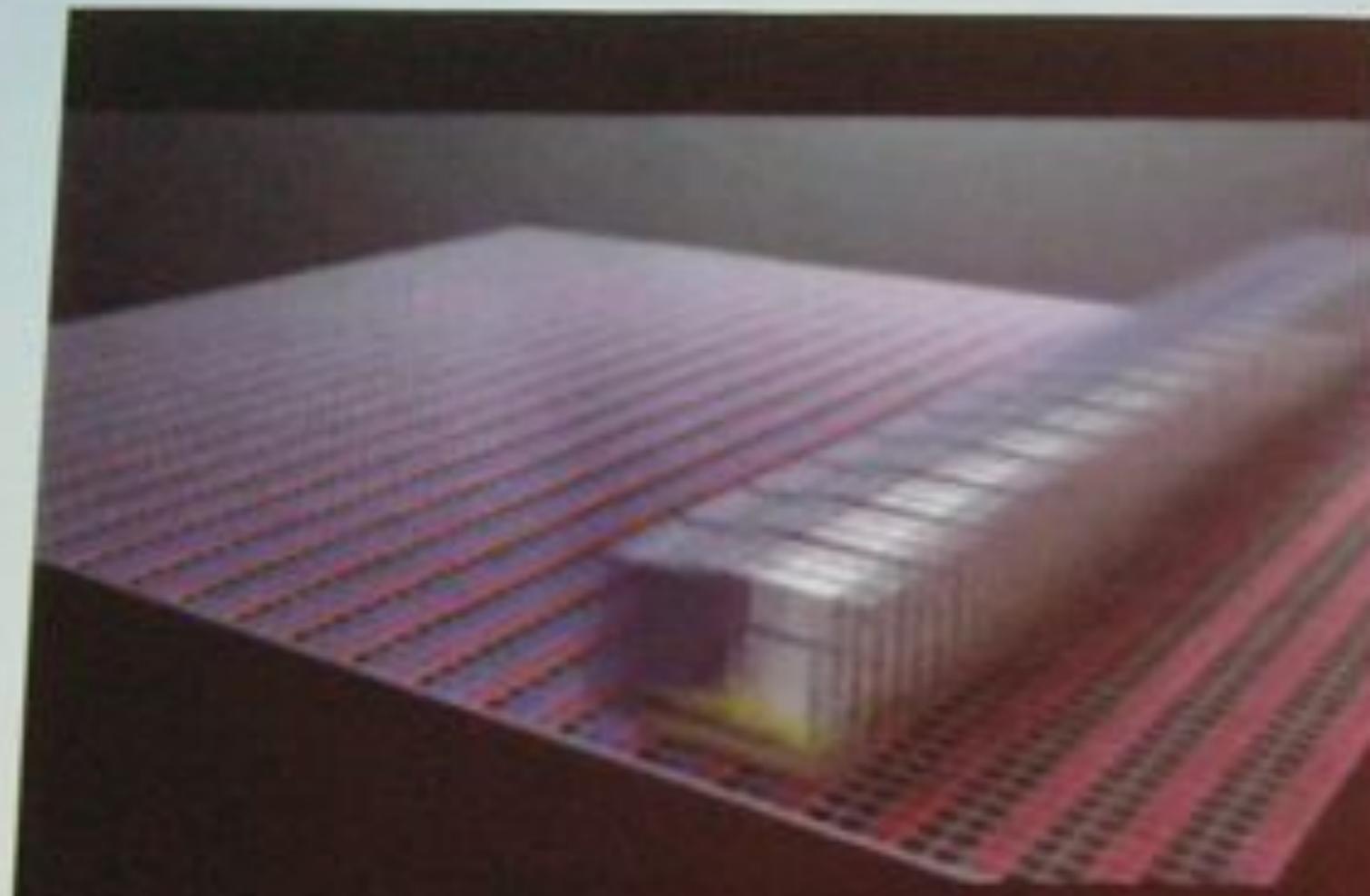




インクジェットによる発光素子の作成



各発光素子の裏には、TFTの駆動回路



インクジェットで発光材料を吐出する様子は、まさにプリンタそのもの



エプソン、40型有機ELディスプレイを開発 ～インクジェット技術を応用

2004年5月



- エプソンのOLED生産技術の特長(1)

- エプソン独自のインクジェット技術
(マイクロピエゾヘッド技術)の活用

非加熱方式の技術のためインクジェットプリンタヘッドの
工業応用が容易

- 大面積バターニングが可能

- 1200 mm x 820 mm

- 高精細バターニングが可能

- 2,880 dpi

- 発光材料の有効利用

- 必要な画素にだけ吐出

(オンデマンドプリンティング)





公開された40型有機ELディスプレイ
試作機。パネル上に十字の継ぎ目が見
えるが、これは小型の基板を貼り合わ
せているため。成膜自体は40型での
一括形成が可能

横から見たところ。薄型で、広視野角
なのが確認できる





超薄型テレビも実現可能に

2005年5月





Samsung、世界最大の40型有機ELディスプレイ
1枚で40型を実現。コントラスト比は5,000:1

Advanced
TFT-LCD

wise
VIEW

40 inch AMOLED



SAMSUNG

TM 40 40 40 40 40 40

世界初の 有機ELテレビ



2007年10月



高いコントラスト比：
>1,000,000



高い輝度：600 cd/m²

早い応答時間：
数 μ s



高い色再現性：NTSC 110 %

半導体の応用素子の例

1. pn型接合ダイオード
2. 発光ダイオード
3. 太陽電池

プラスチック太陽電池

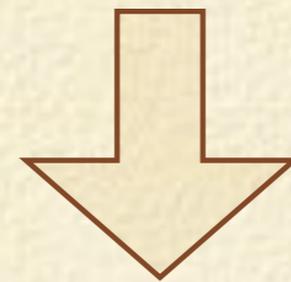
軽い

安い

フレキシブル

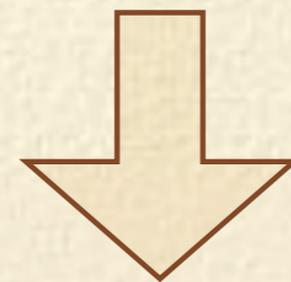
太陽電池の原理

太陽光のエネルギー $h\nu$



エネルギーギャップ

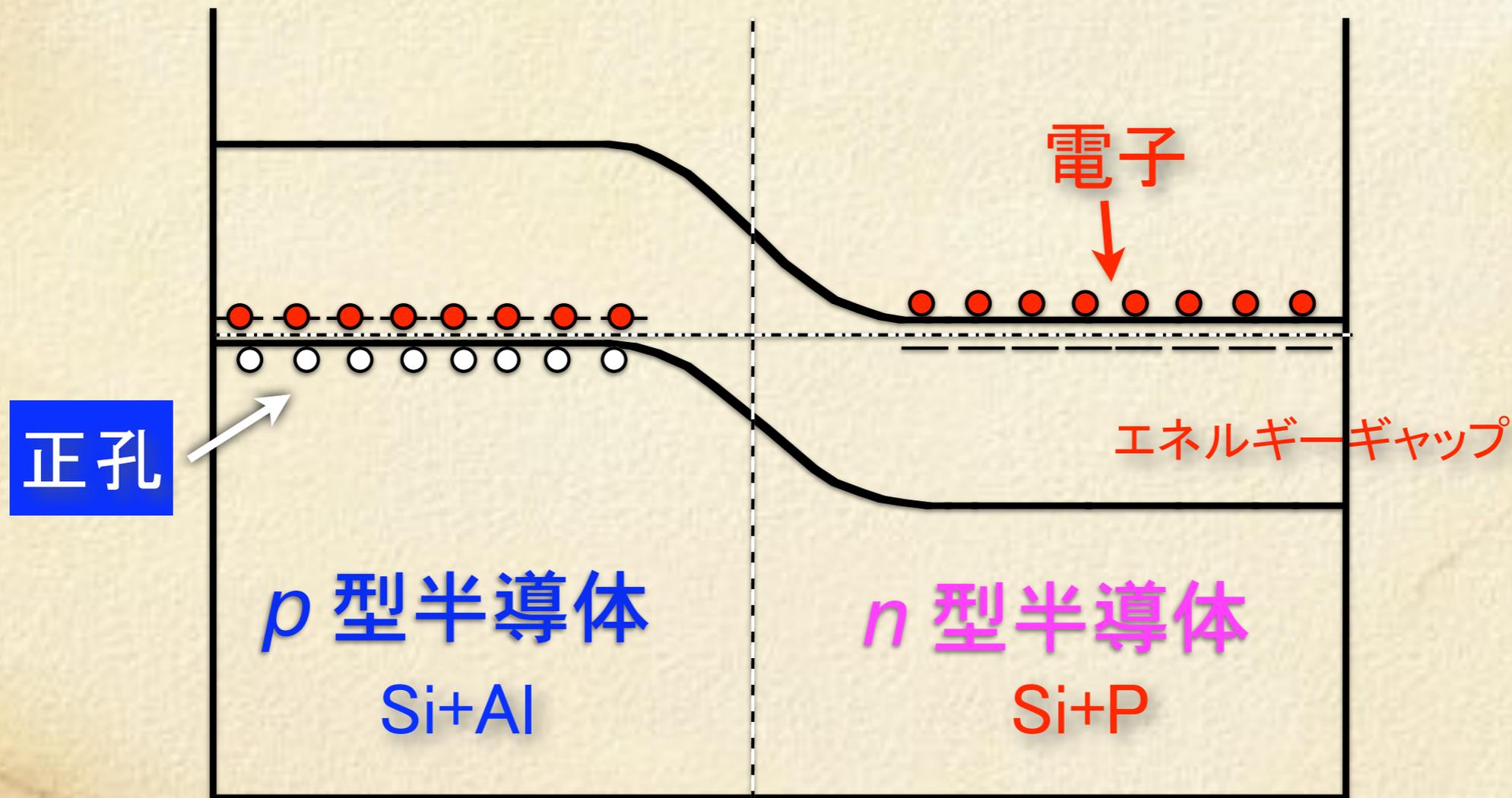
電子—正孔対の生成



電荷（電子、正孔）の分離

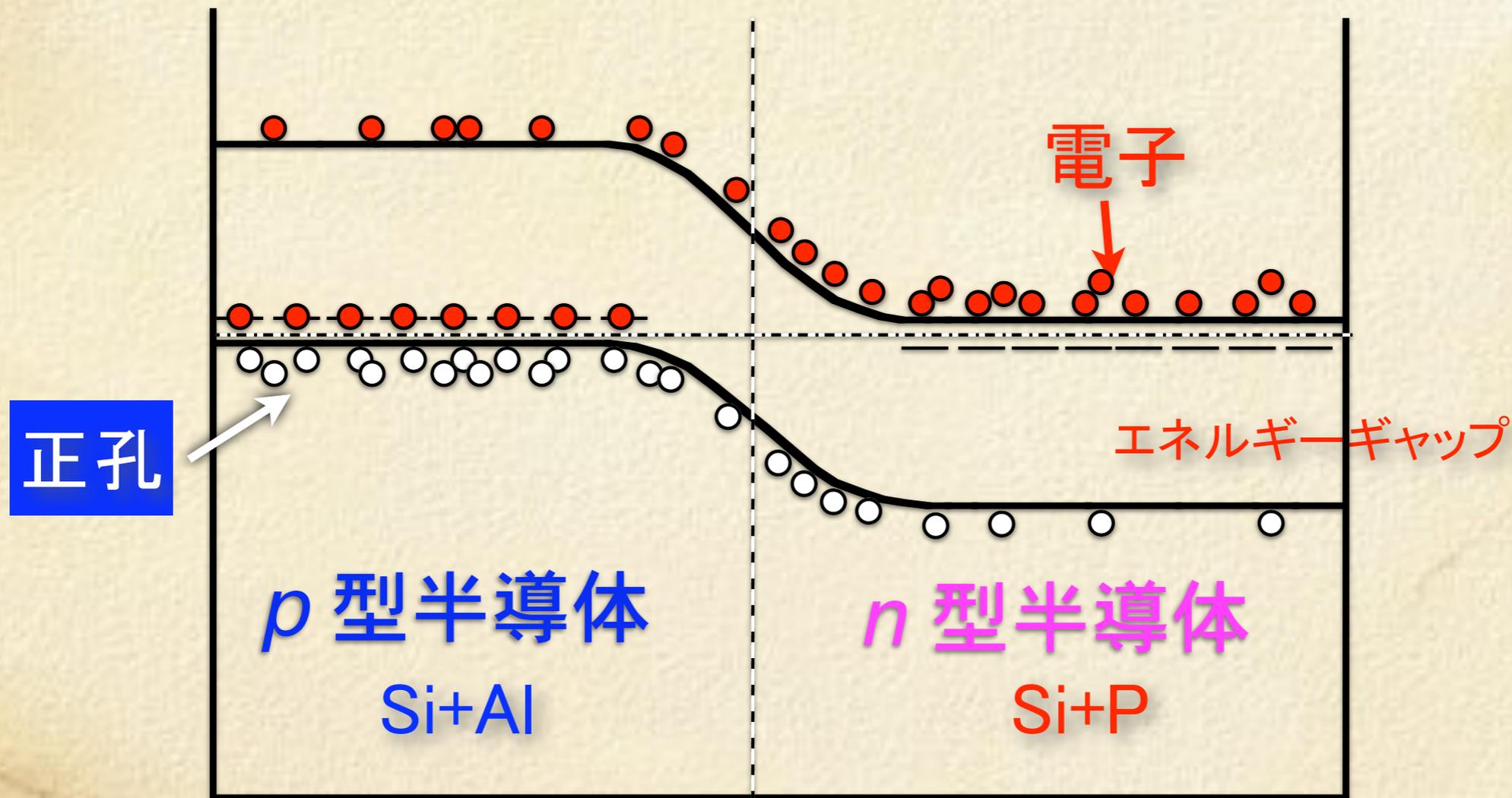
起電力の発生

太陽電池の原理



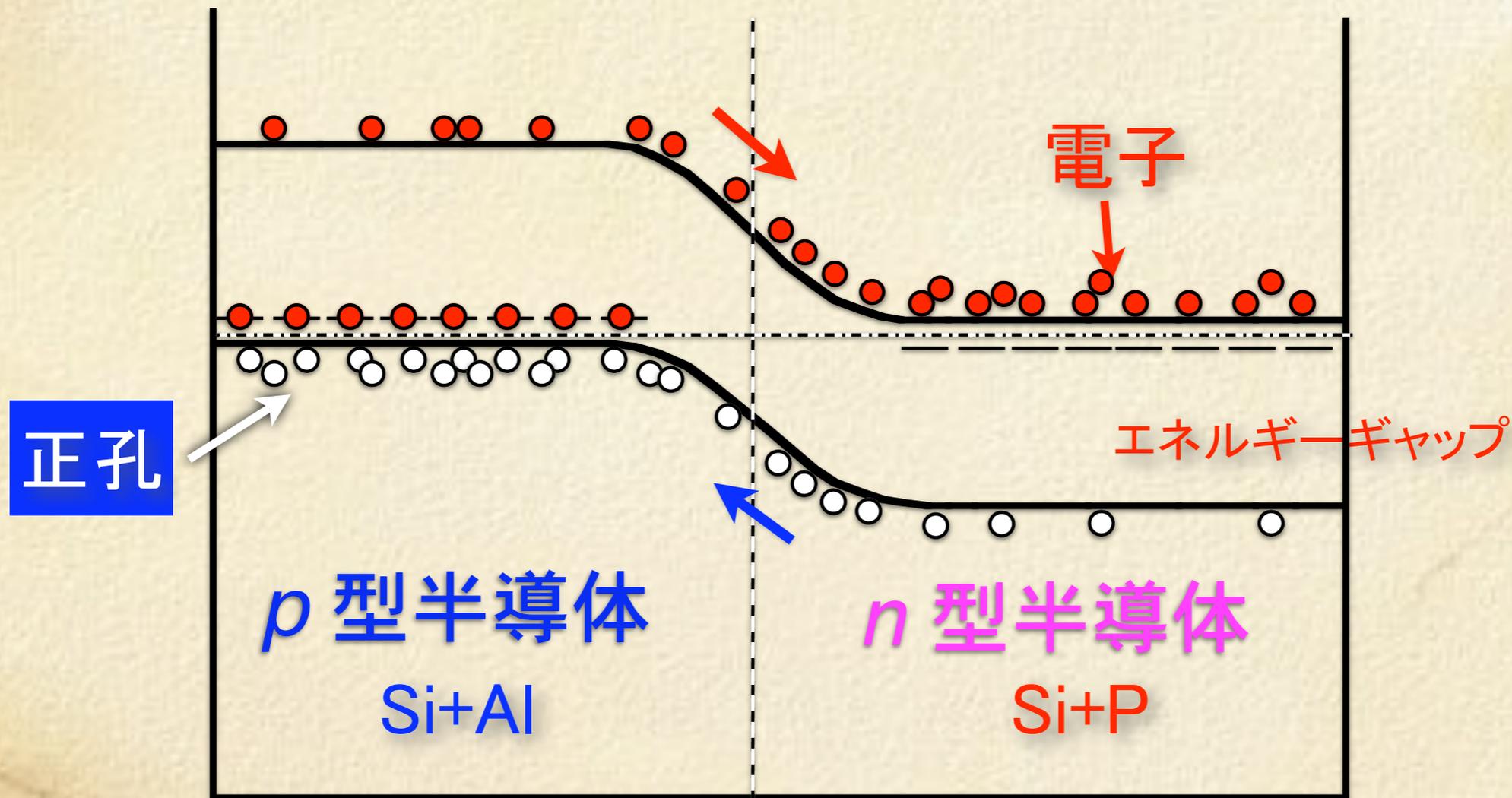
光のエネルギーを受け、電子がエネルギーギャップを上がる

太陽電池の原理



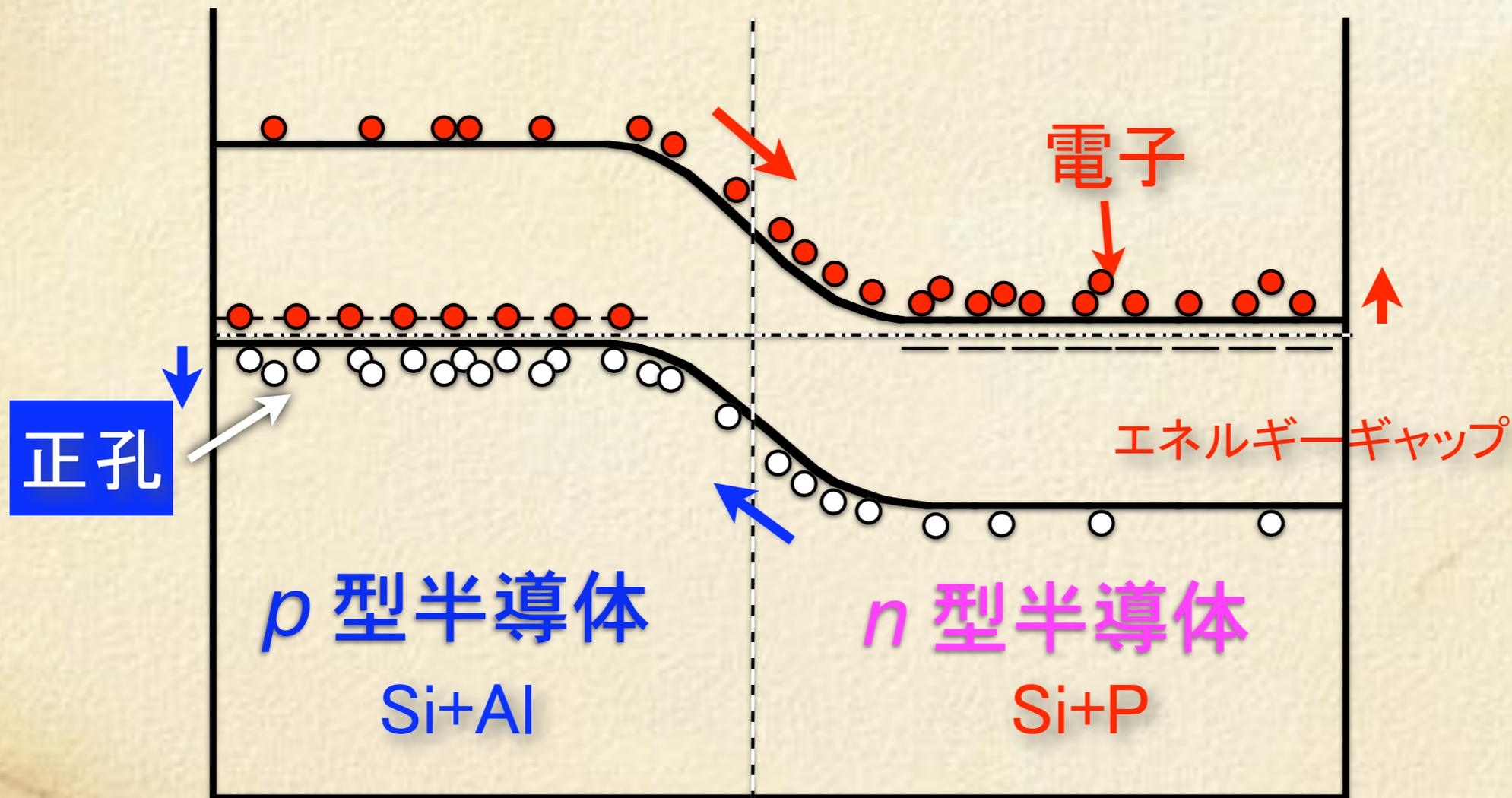
光のエネルギーを受け、電子がエネルギーギャップを上がる

太陽電池の原理



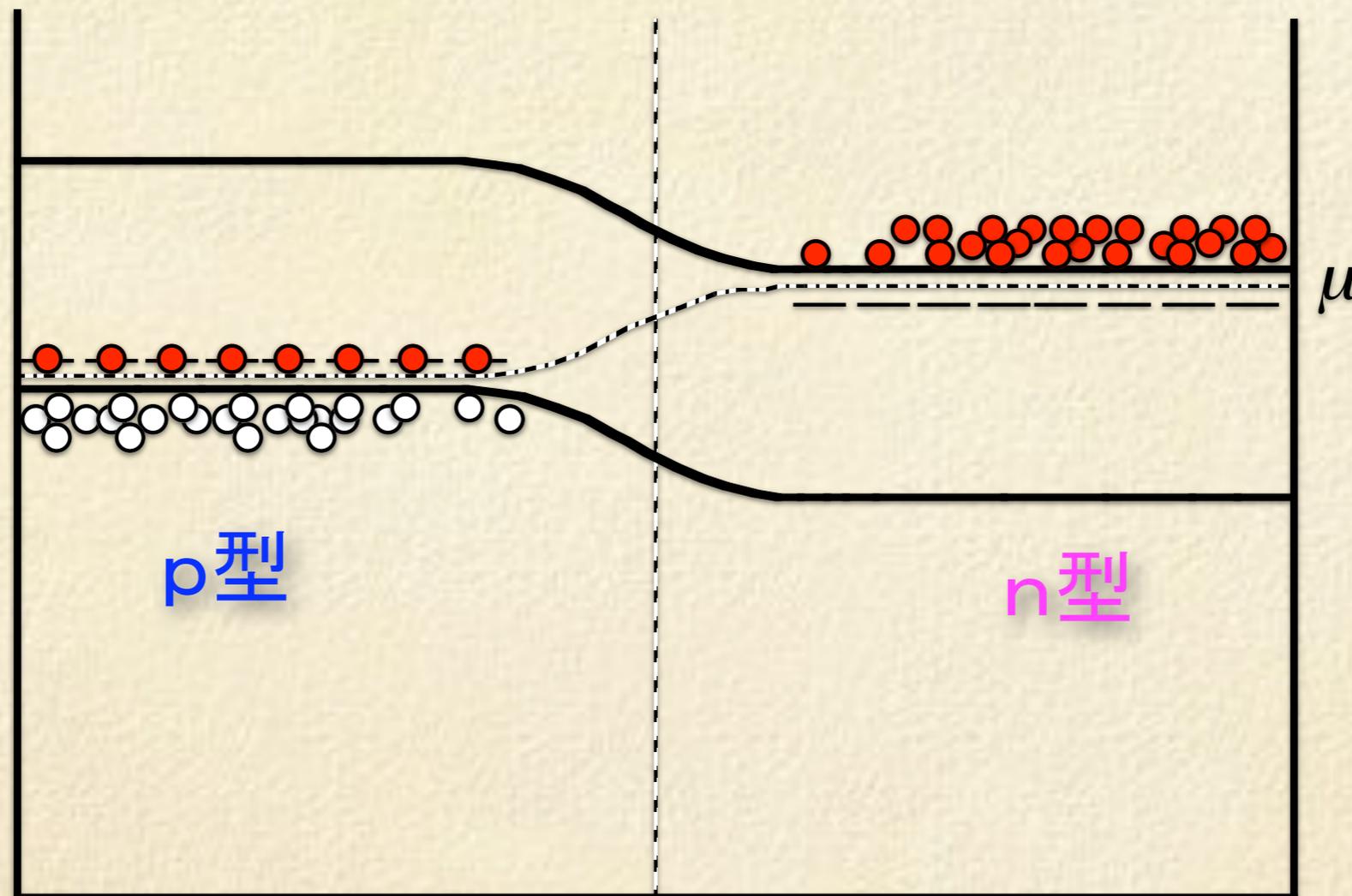
光のエネルギーを受け、電子がエネルギーギャップを上がる

太陽電池の原理

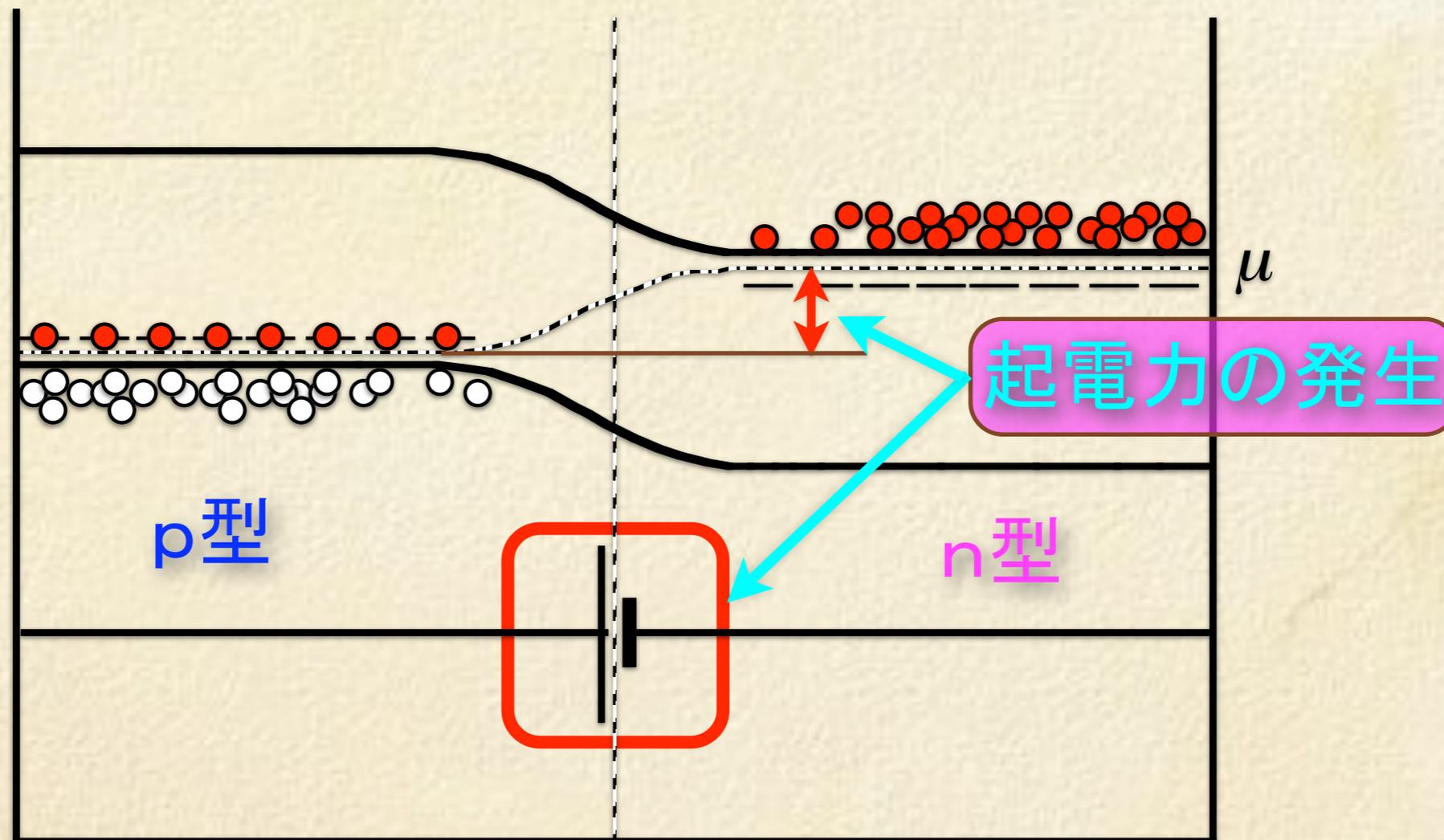


光のエネルギーを受け、電子がエネルギーギャップを上がる

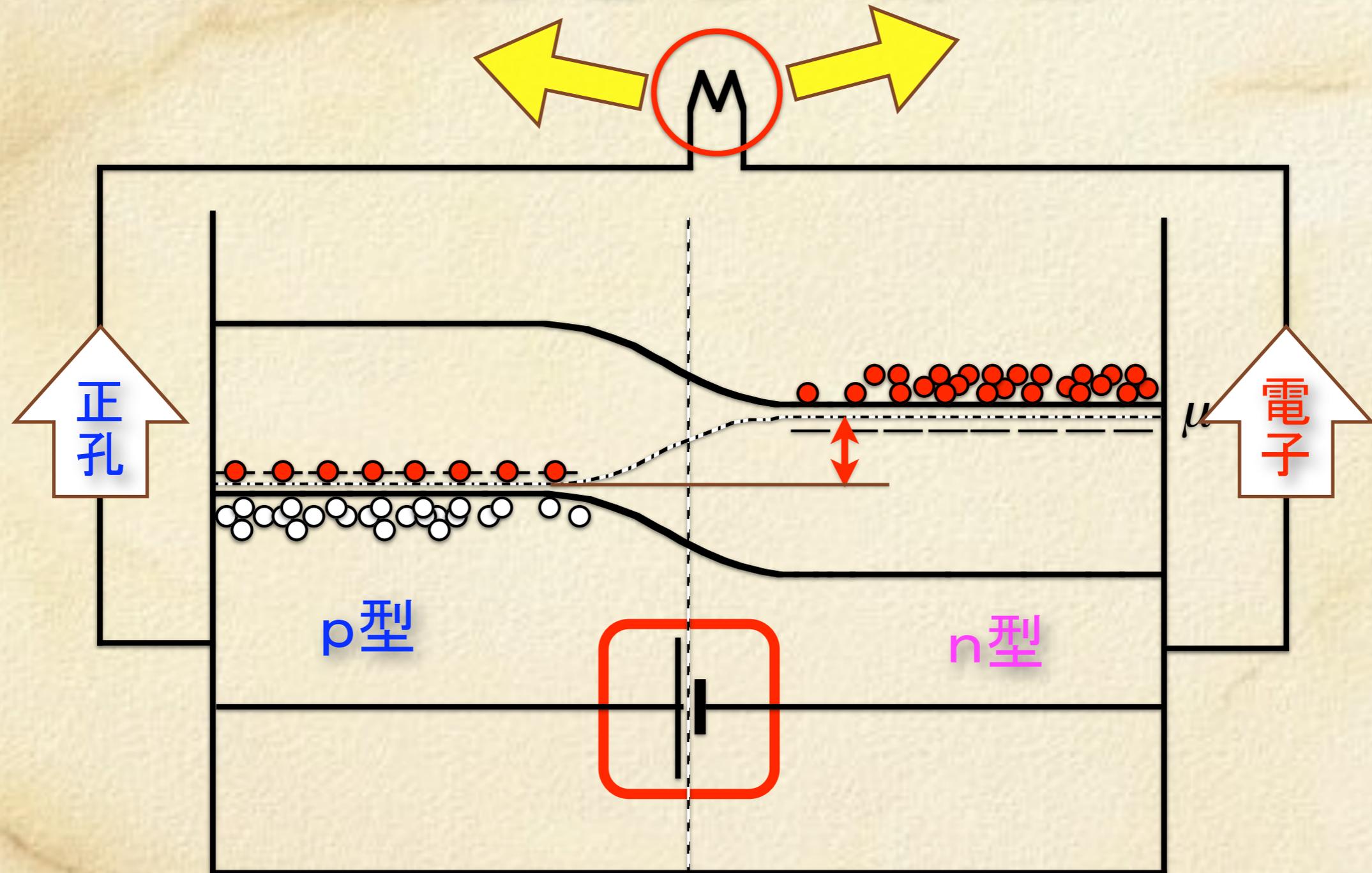
太陽電池の原理



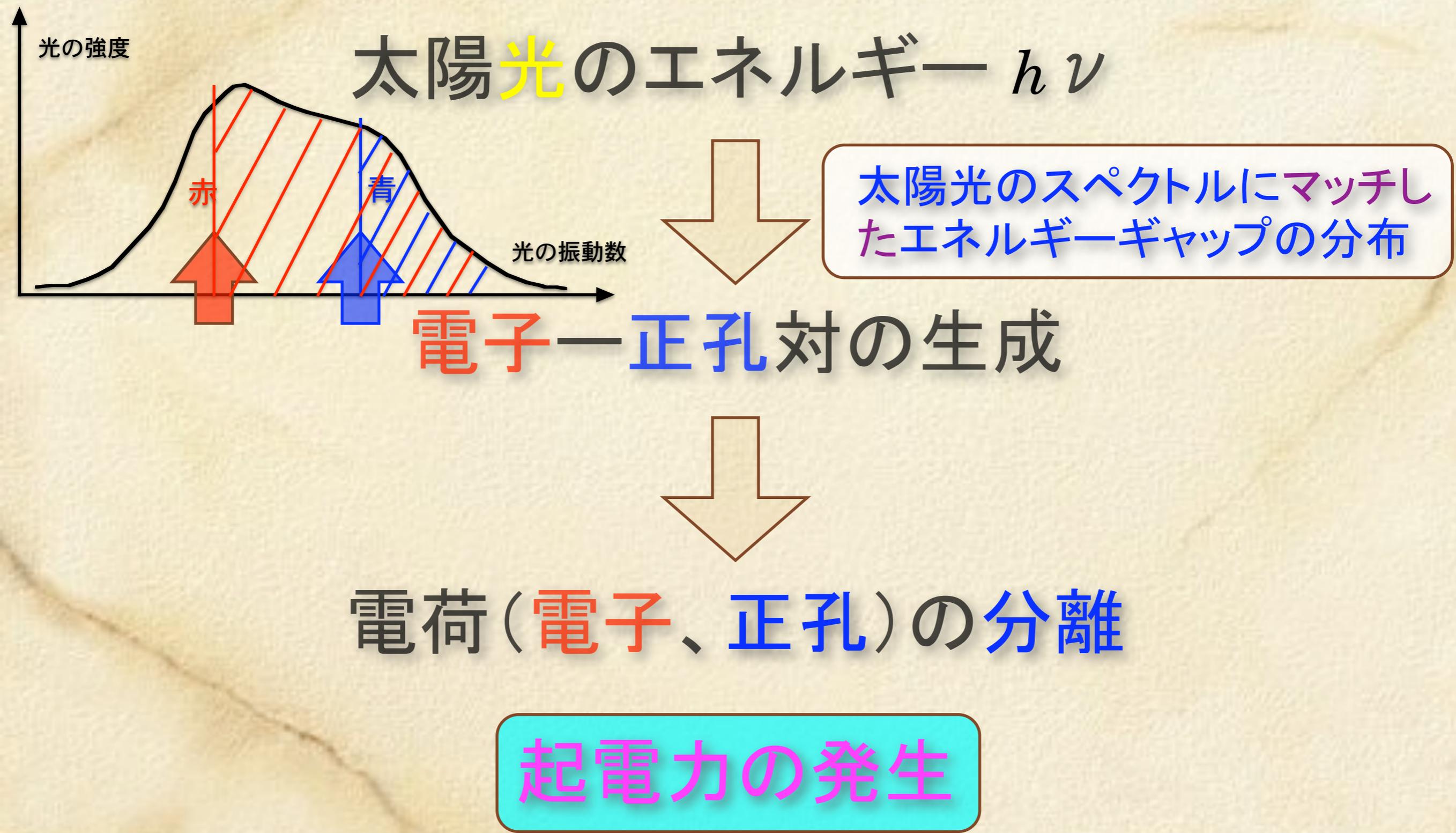
太陽電池の原理



太陽電池の原理

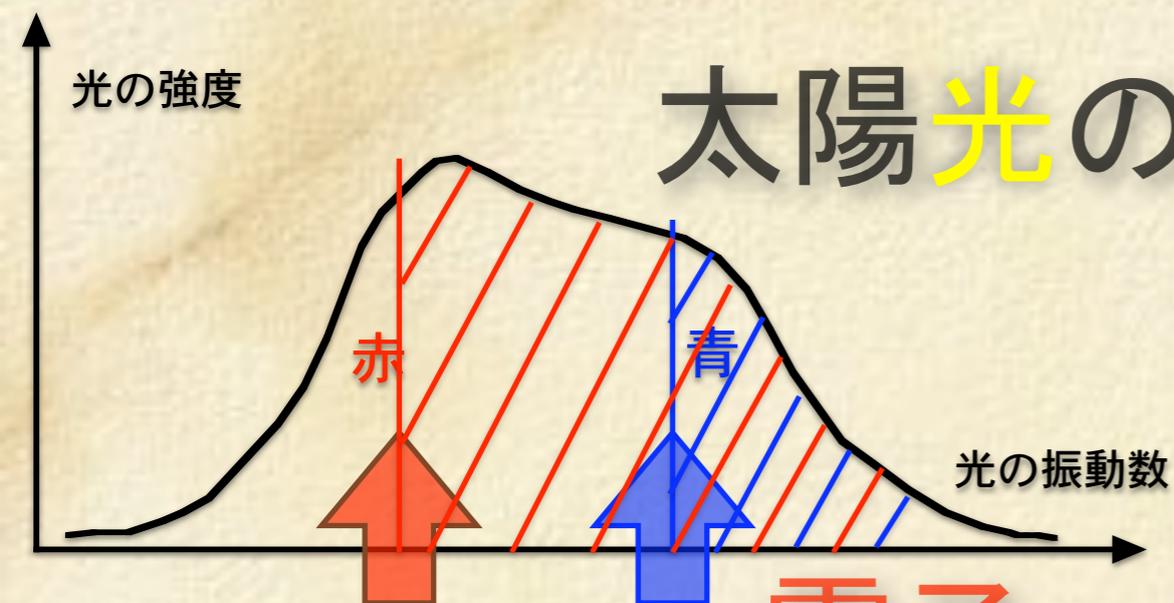


太陽電池の変換効率



太陽電池の変換効率

太陽光のエネルギー $h\nu$



太陽光のスペクトルにマッチしたエネルギーギャップの分布

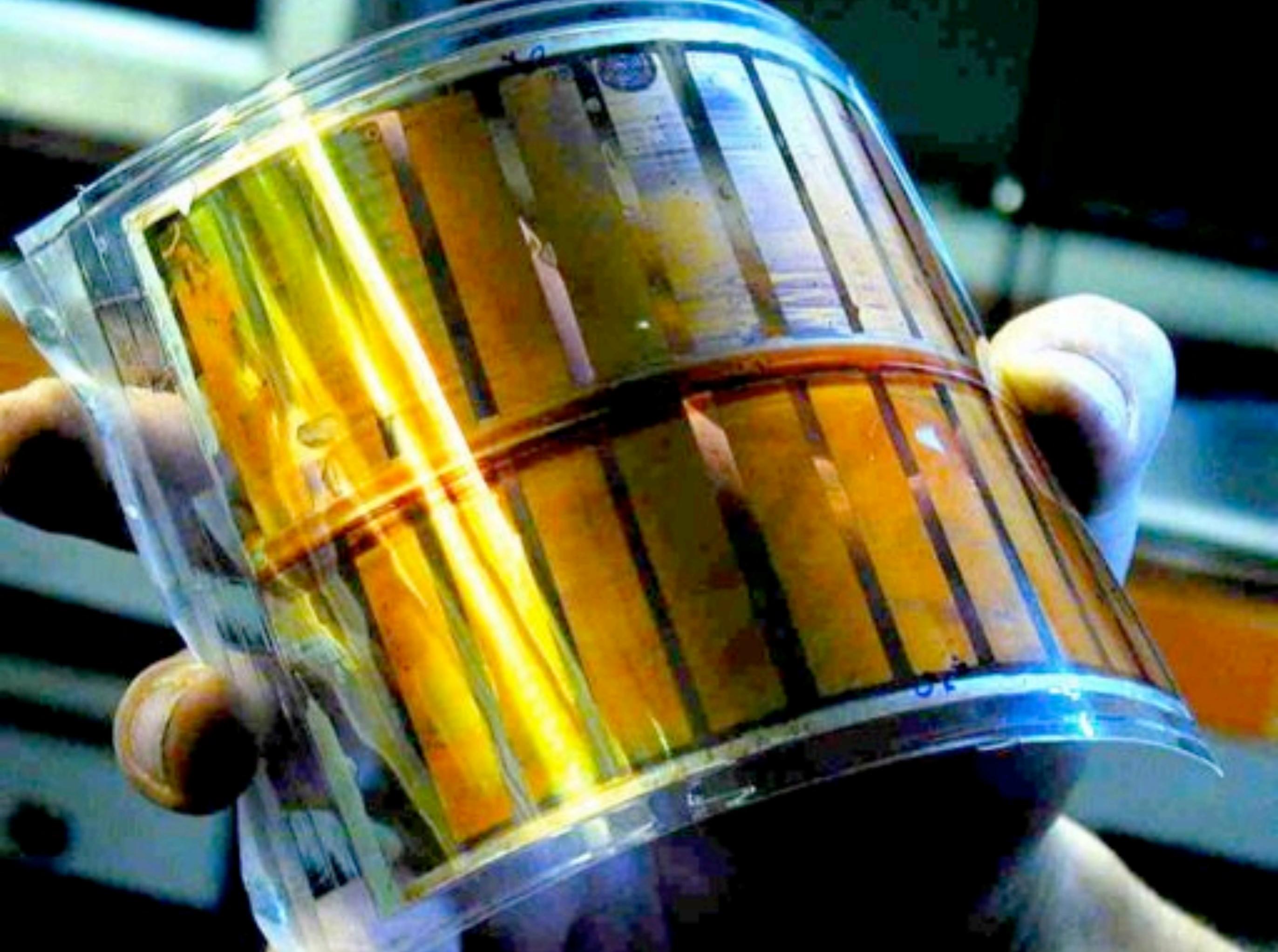
電子—正孔対の生成

効率的な電荷の分離



電荷(電子、正孔)の分離

起電力の発生





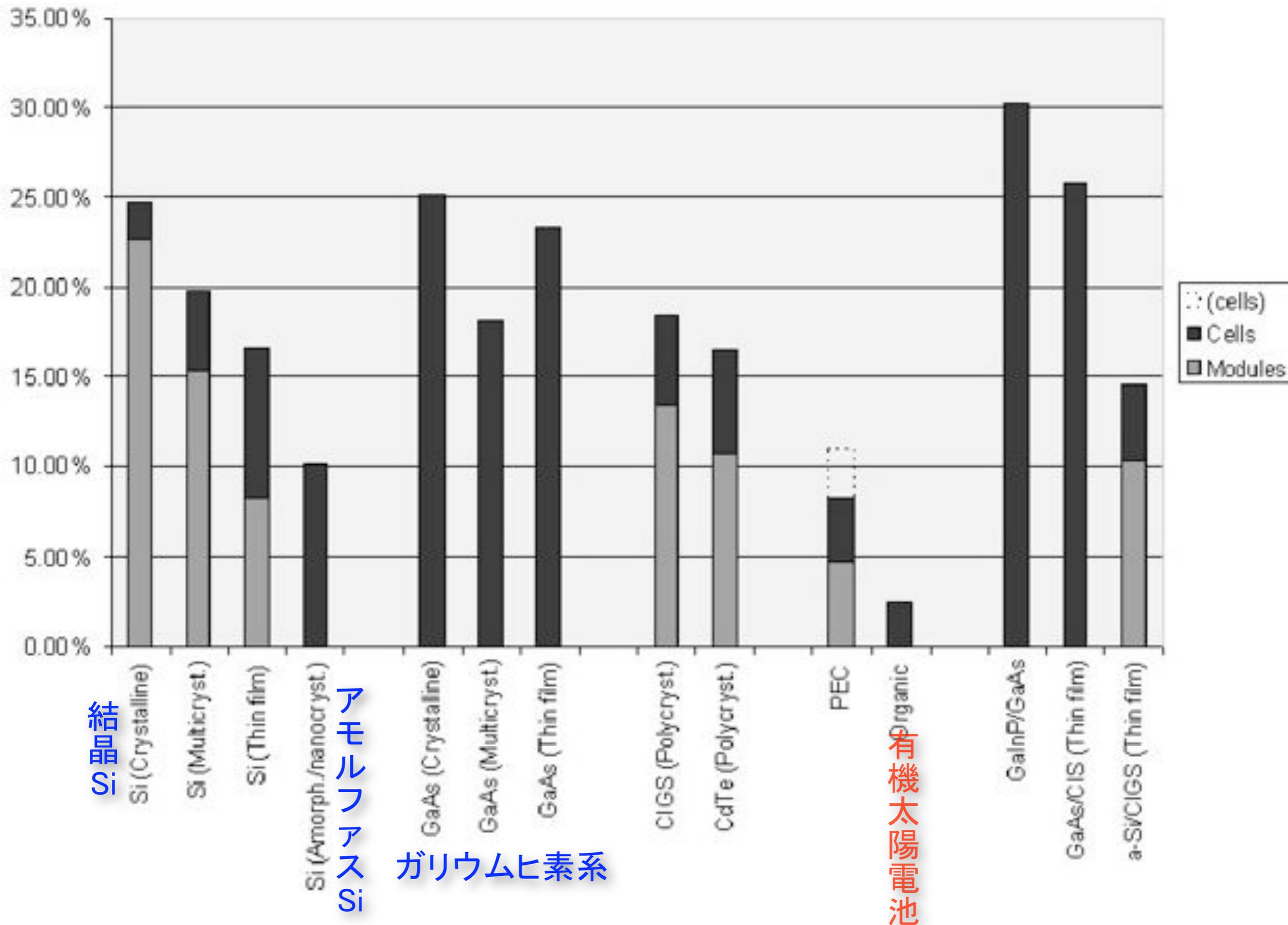
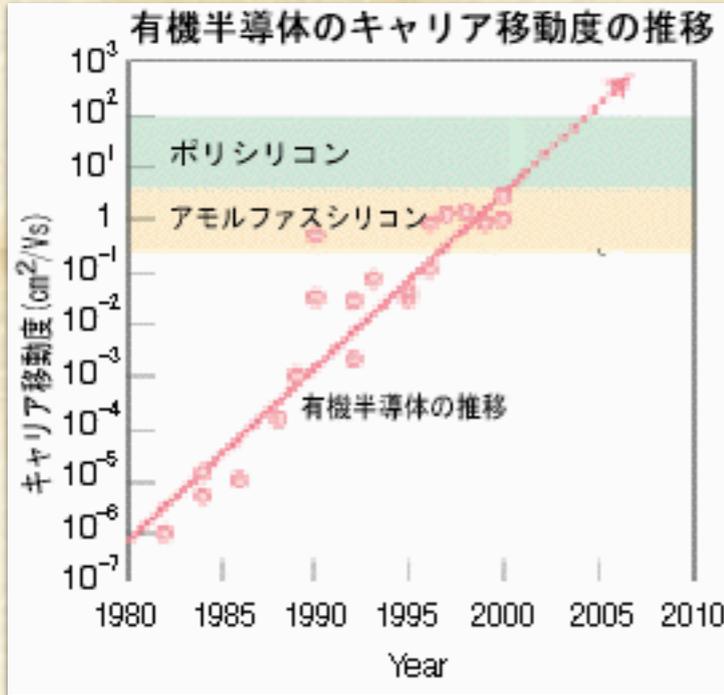


Figure 6: Record (Jan. 2003) conversion efficiencies for different PV technologies (data from [9]).



導電性高分子の未来



有機トランジスタ
電子ペーパー
RFIDタグ



プリンタブルの特徴を活かす

