

整理番号	H29-J-090	報告者氏名	道信 剛志
------	-----------	-------	-------

研究課題名

ポリシアノアクセプターの開発と p 型ドーパントとしての応用

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：准教授 氏名：道信 剛志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

導電性高分子の応用例の一つとして熱電変換素子が注目されている。これまでに研究されてきた有機高分子の中で最も有望な高分子は PEDOT であるが、対アニオンの構造によって性能が大きく変化することが知られている。すなわち、ドーパントの設計が素子特性を決定する重要な因子になっていることを示唆している。本研究では、新たな有機ドーパント分子を合成し、そのドーピング能力を PEDOT の熱電変換効率から算出することを目的とした。

多くの p 型ドーパントはニトリル基やフッ素基が高度に置換したアクセプター構造になっている。そのため、化学的安定性を確保するためには対称性が高い分子設計が要求される。テトラシアノエチレンや 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンは高性能な p 型ドーパントの代表例である。本研究では、電子密度が高いアルキンとテトラシアノエチレンの付加反応を用いてテトラシアノブタジエン骨格を形成する。また、電子密度が高いアルキンに置換したジアルキルアミノ基はアンモニウム塩を脱離基とするクロスカップリング反応によって除去する計画を立てた。すなわち、段階的にテトラシアノブタジエン骨格が増大して巨大なポリシアノアクセプター分子を生成する計画である。実際、実験をしてみたところ、ジメチルアニリンが置換したテトラシアノブタジエンは容易に得ることができたが、そこからジメチルアミノ基のアンモニウム塩への変換およびクロスカップリングは進行せず、ポリシアノアクセプターの創製は断念せざるを得なかった。しかし、電子密度が高いブタジインを対象にテトラシアノエチレンの付加を実施したところ、テトラシアノブタジエンの二量体を得ることができた。非常に強いアクセプターを有していたため、そのまま PEDOT の p 型ドーパントとして使用することとした。新たな p 型ドーパントの添加量をパラメータとして PEDOT の熱電変換効率 ZT を調査し、ドーパント量 18mol% が最適値であることを見出した。XPS と UPS 測定からドーパント由来のピークが検出され、確かに薄膜中に p 型ドーパント分子が存在していること、およびドーピングにより見かけの HOMO 準位が変化していることを明らかにした。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

（口頭）

MACRO2018, Cairns Convention Centre, 2018. 7. 1-5

T. Michinobu

Development of High-Performance N-Type Semiconducting Polymers

第 67 回高分子討論会, 北海道大学, 2018 年 9 月 12-14 日

道信 剛志

[2+2]付加環化反応を用いたマルチカラー高分子の合成

（ポスター）

第 67 回高分子年次大会, 名古屋国際会議場, 2018 年 5 月 23-25 日

杜 冠衡, 王 洋, 道信 剛志

n 型ドーパント高分子の合成と熱電変換素子への応用

（誌上）

K.-H. Tu, Y. Wang, T. Michinobu

Thermoelectric properties of PEDOT with cyano-based new p-donants, 準備中.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 研究の目的

軽量かつフレキシブルな次世代の面積薄膜電子デバイスを目指して有機半導体の研究が続けられている。シリコンに代表される無機半導体材料は材料純度を上げることによって移動度を含むデバイス性能を向上させるのに対し、有機半導体は分子設計によって高度機能を実現できることが特徴である。これまでにインジゴやジケトピロロピロール (DPP) 等の既存の有機染料・顔料が有望な化学構造であることが見出され、それらの化学修飾により移動度の向上が実現されてきた。例えば、 $\pi$ 電子系から成る染料・顔料部位にアルキル鎖などの可溶性基を置換することで、自己組織化を促し、キャリアの伝導経路を構築することができる。また、染料・顔料部位に共役構造を置換すると $\pi$ 電子の非局在化とバンドギャップの低下が起こるため、光電変換デバイスへの応用も可能となる。さらに、染料・顔料構造中の炭素原子をヘテロ原子で置換したヘテロ芳香環では、 $\pi$ 電子雲の分極を促すと共に分子間距離を接近させるものも見出されている。

一方、有機物で金属的導電性を実現するには、移動度だけでなくキャリア密度も最適化する必要がある。キャリア密度を増大させるためにはドーピング試薬を添加する方法が簡便である。例えば、有機ELの正孔輸送層に2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンのようなp型ドーピング試薬を少量混合することで発光素子の性能が向上することが知られている。ただし、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン以外の優れたドーピング試薬の開発は進んでいないのが現状である。

2000年ノーベル化学賞「導電性高分子の発見と応用」を持ち出すまでもなく、通常絶縁体である有機高分子材料に電気が流れることは驚きに値する事象である。これを実現したのはポリアセチレン薄膜の作製に加えて「ドーピング」という不純物を加える作業であり、ポリアセチレンの場合はp型ドーピング試薬としてヨウ素が用いられた。しかし、ヨウ素は昇華性があるため定量的な議論が難しく、後に開発されたシアノアクセプターの一つである2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンが汎用となって現在に至っている。実際、多くの有機薄膜電子デバイスで2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンがp型ドーピング試薬として用いられている。

本研究では、より強力なp型ドーピング試薬の開発を目指し、シアノ基が共役拡張した新規シアノアクセプター分子の開発を目的とした。新規反応を組合せることで、従来存在しない新しいポリシアノアクセプターを合成し、その物性を詳細に調査する。得られたポリシアノアクセプターのp型ドーピング試薬としての可能性を探索するため、既存のp型半導体高分子 (PEDOT など) に少量添加した際の導電率を四端子法で計測する。また、それらを熱電変換素子に応用し、シアノアクセプターのドーピング量をパラメータとする性能指数  $ZT$  の最適値を算出する。現行の有機熱電変換素子の中では、PEDOT:PSS の PSS ドープ量を最適化することで得られた非常に高い  $ZT=0.42$  が最高値である

(X. Crispin et al., *Nat. Mater.* 2011, 10, 429)。さらに、ポリシアノアクセプターは電子吸引力であるため、それ自体がn型半導体として機能する可能性もある。ボトムゲート・トップコンタクト型の薄膜トランジスタを作製し、電子移動度を見積もり、新規n型半導体としての応用も視野に入れる。

### 経過

共役連結した新規ポリシアノアクセプターを合成するために、(i)電子密度が高いアルキンとテトラシアノエチレンの付加反応および(ii)アンモニウム塩を脱離基とするクロスカップリング反応を組み合わせる。前者の反応は申請者が独自に見出したものであり、アルキンの置換基としてジアルキルアニリンを用いるとテトラシアノブタジエン骨格を室温大気下で定量的 (ほぼ100%!) に得ることができる。その他の電子供与性置換基でも反応は進行するが、副反応が起きる可能性がある。また、付加反応であるため100%反応進行した場合はフラスコ内に目的物しか存在しないため精製操作が必要ないという利点もある。ただし、いいことばかりではなく、生成物は分子内に電子供与性基である

ジアルキルアニリンが残っているため強力アクセプターとなり得ない。そこで、ジアルキルアミン部位をアンモニウム塩に変換してクロスカップリング反応の脱離基とする計画を立てた。クロスカップリング反応により 4-ジアルキルアミノフェニルエチニル基を置換することで、再度テトラシアノエチレンの付加反応を実施することができるようになる。この二つの反応を繰り返すことで、テトラシアノブタジエンの三量体、五量体、七量体、九量体へと展開し、分子量分布がないポリシアノアクセプターの一類が得られるはずである。

申請者は、これまでに、電子密度が高いアルキンとテトラシアノエチレンの高収率付加反応を利用して n 型半導体高分子の開発を目指してきた。これまでに芳香族ポリアミン、ポリアリーレンエチニレン、金属錯体ポリイン等にテトラシアノブタジエン骨格を構築することに成功し、その成果を 40 報以上の学術論文に報告してきた。この手のシアノアクセプターの開発は 1960 年代の DuPont の研究が最初であるが、対象をテトラシアノブタジエンに絞ると 2005 年の申請者らの報告以降徐々に増えており、これまでに 200 報近い関連論文が出版されている。申請者の研究においては、テトラシアノブタジエン密度の増加に対応してエネルギー準位の低下を確認し、エネルギー準位としては n 型半導体のレベルに到達したが、(高) 分子中に電子供与性基が残存するため高い電子移動度は達成できていない。他の研究者は、チオフェンやアズレン誘導体が置換したテトラシアノブタジエンの合成に成功したり、それらの物性探索を継続し、光電変換特性や非線形光学特性を系統的に調査している。本研究では、電子供与性基をクロスカップリング反応によって除去する計画であり、最強の p 型ドーピング試薬 (および n 型半導体) になる可能性がある。上述の 2 つの反応を組み合わせた従来報告はなく、難易度は高いと予想されたが、うまくいけば極めて独創的な合成経路となり、多様な新規分子の創出法として確立できる。また、熱電変換素子において優れた性能を示せば、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンに次ぐ汎用ドーピング試薬となり得る。ほとんど全ての有機薄膜電子デバイスに使用できるため、その波及効果は極めて大きい。

## 結果

現在、地球温暖化対策の一環として、排熱エネルギーを回収して電気エネルギーに変換する試みが注目されている。Bi-Te 系に代表される無機材料の独占分野であるが、最近、P 型の有機半導体高分子を用いた素子において非常に高い性能指数が報告された。熱電変換素子に有機材料を用いる利点は、1) 希少な重金属を使用する必要がない、2) 軽量で柔軟性を付与できる、3) 既存の印刷技術を用いて集積化が容易になる、などが挙げられる。特に、資源に限られる我が国において、純有機材料で無機金属機能を代替する意義は極めて大きい。そのためにも新規 p 型ドーピング試薬を開発し、基礎研究で優れた結果を示す必要がある。

まず、既報に従い 2,3-ビス(4-(ジメチルアミノ)フェニル)ブタ-1,3-ジエン-1,1,4,4-テトラカルボニトリルを合成した。次に、ヨードメタンと加熱してジメチルアミノ基をアンモニウム塩に変換した 4,4'-(1,1,4,4-テトラシアノブタ-1,3-ジエン-2,3-ジイル)ビス(N,N,N'-トリメチルベンゼンアミニウム)の合成を試みた。分光学的スペクトルから目的構造の生成が示唆されたが純度は不明であった。再結晶での精製が困難であったためそのまま次の反応に用いた。金属触媒存在下で N,N'-ジメチル-4-((トリメチルスタニル)エチニル)アニリンとのクロスカップリング反応を実施した。反応条件を様々に変化させたが、目的とする 2,3-ビス(4-((4-(ジメチルアミノ)フェニル)エチニル)フェニル)ブタ-1,3-ジエン-1,1,4,4-テトラカルボニトリルを得ることはできなかった。

当初予定していたポリシアノアクセプターの合成は一時中断し、ビス(テトラシアノブタジエン)の合成に取り組んだ。アセチレン誘導体の酸化カップリング反応で 4,4'-(ブタ-1,3-ジエン-1,4-ジイル)ビス(N,N'-ジイソプロピルアニリン)を得た。ここでイソプロピル基は溶解性の向上のためメチル基に代わって用いている。2 当量のテトラシアノエチレンを付加させ 3,4-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ビス(4-(ジイソプロピルアミノ)フェニル)ヘキサ-1,5-ジエン-1,1,6,6-テトラカルボニトリルを得ることに成功した。このアクセプターは 8 個のシアノ基が共役連結した構造であり、電気化学測定における第一還元電位より 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンと同等の酸化能力を有していることが分かった。

そこでこの新規アクセプター分子を p 型ドーピング試薬として用い、PEDOT の熱電変換特性を評価することとした。熱電変換には、電荷輸送、フォノン輸送、フォノン散乱を始めとする多くの物理パラメータが複合的に関与しているため複雑であるが、一般的に高い移動度を示す材料は優れたパワーファクター（性能指数  $ZT$ ）を示す傾向がある。 $ZT$  を最適化するためには、有機半導体をドーピングすることでキャリア濃度を調整する手法が一般的に用いられている。すなわち、有機熱電変換材料は有機半導体とドーパントから構成されており、それらの組合せとドーピング条件の最適化が性能向上の鍵となっている。本研究で開発した 3,4-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ビス(4-(ジイソプロピルアミノ)フェニル)ヘキサ-1,5-ジエン-1,1,6,6-テトラカルボニトリルを PEDOT に添加し、添加量をパラメータとして  $ZT$  値の変化を評価した。その結果、18mol%の添加まで  $ZT$  値は増大するが、それ以上添加すると  $ZT$  値は減少し始めることが分かり、デバイス性能を最適化することができた。さらに、薄膜の XPS を測定したところ、シアノ基由来のピークが明確に観測され、ドーピング試薬と PEDOT の均一混合薄膜となっていることが示唆された。また、UPS 測定したところ、ドーピング試薬量とともに PEDOT の HOMO が変化する様子が見られ、ドーピングが有効に起きていることが分かった。

### 考察

当初計画していたポリシアノアクセプターは 3,4-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ビス(4-(ジイソプロピルアミノ)フェニル)ヘキサ-1,5-ジエン-1,1,6,6-テトラカルボニトリルよりも強いアクセプターとなることが期待される。しかし、3,4-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ビス(4-(ジイソプロピルアミノ)フェニル)ヘキサ-1,5-ジエン-1,1,6,6-テトラカルボニトリルは明らかにその前駆体であるテトラシアノエチレンよりも強力なアクセプターであった。そのため、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを超える汎用の p 型ドーピング試薬を開発するためには、4,4'-(ブタ-1,3-ジイン-1,4-ジイル)ビス(N,N-ジイソプロピルアニリン)に 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンや 2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンを付加させるといいかもしれない。