

整理番号	2021-J-05 2	報告者氏名	熊谷 翔平
------	----------------	-------	-------

研究課題名 印刷型n型有機半導体単結晶薄膜への表面ドーピングと熱電変換性能の評価

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：特任助教 氏名：熊谷翔平

<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>

本研究では、低熱伝導性と高電気伝導性とを併せ持つn型有機熱電変換材料の開発を目指し、溶液塗布により高電荷移動度を示す単結晶薄膜を製膜可能であり、大気下で安定な高ドーピング状態の実現に有望なn型有機半導体の研究をおこなった。研究者らが近年開発を進めている3,4,9,10-benzo[de]isoquinolino[1,8-gh]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI) の拡張により、BQQDIのシアノ修飾体 BQQDI-CN₂ 誘導体を合成することで、上記目的に有望な C₈-BQQDI-CN₂ の開発に成功した。

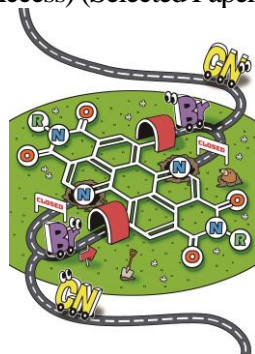
実際に、溶液塗布法を用いた単結晶有機薄膜トランジスタの評価によって、C₈-BQQDI-CN₂ は大気下で安定且つ 1 cm² V⁻¹ s⁻¹ の高電荷移動度を示す有用なn型有機半導体であることを示すことに成功し、化学的ドーピングによる高性能n型有機熱電変換材料への基盤を築くことができた。この研究成果に関して、日本化学会による英文学会報誌 *Bulletin of the Chemical Society of Japan* に報告し、*selected paper* に選出された。

さらに、目的である熱電変換特性を評価するため、単結晶薄膜の表面に対し還元剤を用いた化学的ドーピングの検討をおこなった。溶媒を用いたドーピング手法、および溶媒フリーのドーピング手法を様々試したが、いずれの場合にも単結晶薄膜の劣化または構造変化が観測され、有意な物性測定をおこなうことができなかった。本研究結果により有機半導体単結晶を基盤とした高性能n型熱電変換材料への直接的な指針を明らかにすることはできなかったものの、当該研究の発展に向けた材料設計指針への新たな着眼点を見出すことができた。

< 研究発表（口頭、ポスター、誌上別） >

【原著論文（査読有り）】

1. **Shohei Kuamgai**, Takeru Koguma, Tatsuro Annaka, Chizuru Sawabe, Yukio Tani, Hiroki Sugiura, Tetsuya Watanabe, Daisuke Hashizume, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto, “Regioselective Functionalization of Nitrogen-Embedded Perylene Diimides for High-Performance Organic Electron-Transporting Materials”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, 95, 953-960. (Open Access) (Selected Paper)



<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】

溶液を塗布することで成膜可能な有機半導体は、軽量で機械的に柔軟であるだけでなく、低温・安価・大面積にプロセス可能な次世代電子材料として関心が持たれている。例えば、有機薄膜トランジスタ (organic thin-film transistor: OTFT) や有機太陽電池 (organic photovoltaics: OPV), 有機発光ダイオード (organic light-emitting diode: OLED), 有機熱電変換素子 (organic thermoelectrics: OTE) などその研究の中心となっている。昨今では、光や熱などをエネルギーに変換する環境発電技術の発展が求められており、OPV や OTE に適した有機半導体材料の開発が期待される。有機半導体などの有機材料の特徴の一つに、一般的に無機材料に比べて3桁以上小さい低熱伝導率が挙げられる。OTE 特性の指標である熱電変換性能指数 ZT はゼーベック係数 S , 電気伝導率 σ , 温度 T , 熱伝導率 κ により $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ で表され、 κ に反比例して大きな ZT が得られるため、有機材料は熱電変換材料に有望である。その反面、 σ は電荷移動度 μ に比例するため、電荷移動度の低い有機熱電変換材料にとって σ の低さはボトルネックである。ただし、近年では、有機半導体の単結晶では室温で $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度が見出されている。よって、有機半導体単結晶を基盤とした材料開発により、高 μ に伴う高 σ の発現と有機材料としての低 κ に基づく相乗的な ZT の向上によって、有機熱電変換材料の高性能化への貢献が期待される。実用的な熱電変換素子には正孔輸送型 (p型) と電子輸送型 (n型) の熱電変換材料を交互に橋掛け集積化した π レッグ型構造が有用であるが、 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の域に到達した p型有機半導体に比べて、n型有機半導体は総じて $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度 (ほとんどの場合それ未満) であるため σ が劣っている。

本研究では、溶液塗布法を用いた高電気伝導率を示す電子輸送型 (n型) 有機半導体単結晶薄膜の開発と評価を目標とした。また、有機半導体は通常真性半導体であり、電気伝導に寄与する荷電キャリアを持たないため、キャリアドーピングを施す必要がある。本研究では、高移動度を示す単結晶構造を維持しつつキャリアドーピングする方法として、化学的な単結晶表面ドーピングの検討をおこなった。

【結果と考察】

幅広いキャリア密度で、また大気安定なキャリアドープを n型有機半導体におこなうためには、有機半導体が十分に深い最低空軌道 (LUMO) を持つ必要がある。研究者らは近年、大気安定な n型 OTFT として有用な n型有機半導体骨格 3,4,9,10-benzo[de]isoquinolino[1,8-gh]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI) を開発してきた^{[1][2]}。BQQDI 誘導体の LUMO 準位は約 -4.1 eV vs. 真空準位であり、n型 OTFT として大気安定性を示す標準値である -4.0 eV ^[3] より深く、優れた OTFT 特性を示す。一方で、化学ドーピングによる熱電変換材料への応用にはより深い LUMO への拡張が必要である。そこで、強い電子求引基であるシアノ基を導入した BQQDI-CN₂ 骨格に着目した (図1)。量子化学計算によると、シアノ基の導入により、LUMO は約 0.6 eV 深くなり、様々な化学ドーパント (還元剤) を適用可能と推定される。

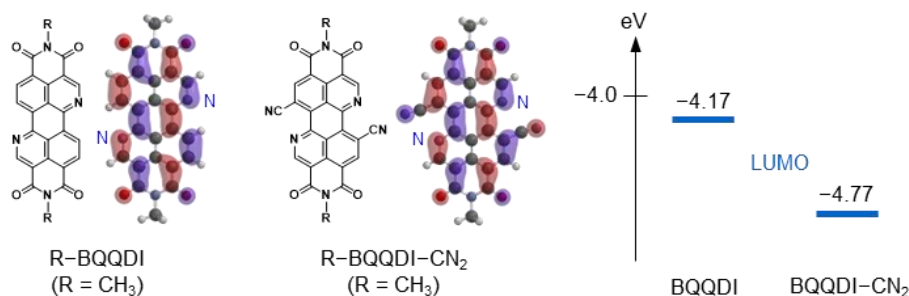
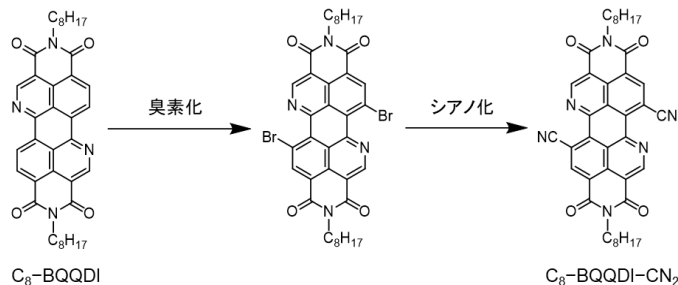


図1. BQQDIおよびBQQDI-CN₂骨格構造とLUMOの量子化学計算 (計算レベル: B3LYP/6-31+G(d)).

本研究では、溶液プロセス性への適合性を考え、R基としてオクチル基 (-C₈H₁₇) を導入した。目

的化合物 C_8 -BQQDI-CN₂ は、既報の C_8 -BQQDI^[1] の臭素化およびシアノ化反応により合成した (スキーム 1)。シアノ化により、 C_8 -BQQDI-CN₂ は C_8 -BQQDI より一桁以上高い溶解性を示し、100 °C の *o*-ジクロロベンゼンに対し 0.50 wt% 溶解した。サイクリックボルタンメトリーにより C_8 -BQQDI-CN₂ の LUMO の実験的な評価を試みたところ、-4.48 eV と推定された。この値は量子化学計算結果よりも小さいが、シアノ化前の C_8 -BQQDI に比べて 0.42 eV 深く、十分な電子受容能を得たことが明らかとなった。



スキーム 1. C_8 -BQQDI-CN₂ の合成スキーム。

C_8 -BQQDI-CN₂ のデバイス応用に当たり、はじめに溶液塗布による単結晶薄膜の製膜を検討した。製膜手法として、エッジキャスト法^[4]を用いた。図 2 に示すように、エッジキャスト法は基板上に置かれたガラスブレードの周囲に 1 滴の有機半導体溶液を滴下しておくことで、ブレードの一辺に向かって溶液が蒸発し、その端から方位の揃った単結晶性薄膜を成長させる。溶媒や製膜温度を検討することで、0.05 wt% の 1,3-ジメトキシベンゼン溶液を用い約 110 °C で良質な単結晶薄膜を形成することが明らかとなった。

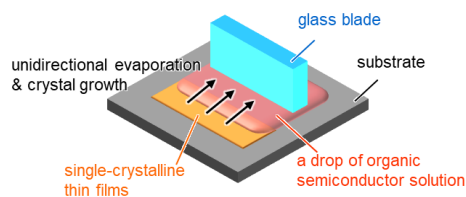


図 2. エッジキャスト法の模式図。

エッジキャスト法で得られた C_8 -BQQDI-CN₂ の単結晶薄膜を用いて OTFT を作製することで、電荷移動度 μ の評価をおこなった。OTFT は絶縁性熱架橋高分子で表面処理された熱酸化膜付きシリコンウエハーを用いて作製し、メタルシャドウマスクを通して C_8 -BQQDI-CN₂ 単結晶薄膜上に金電極を真空蒸着したボトムゲート・トップコンタクト構造とした (図 3a)。単一の単結晶ドメインをレー

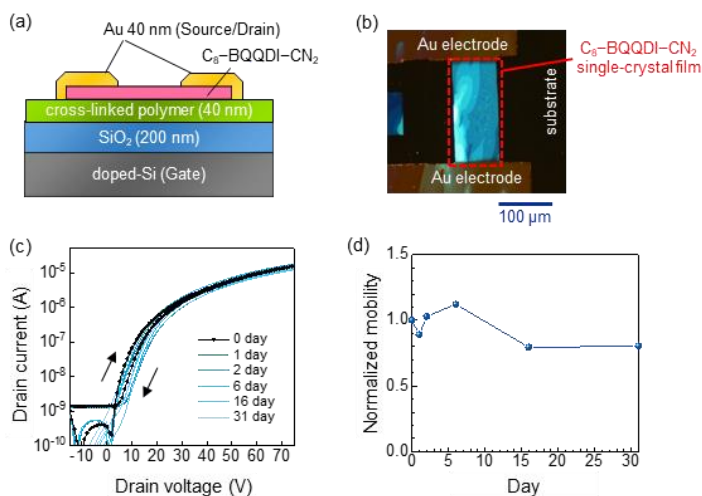


図 3. C_8 -BQQDI-CN₂ の n 型 OTFT 特性. (a) デバイス構造. (b) チャンネル部分の偏光顕微鏡像. (c) 伝達特性と経時変化. (d) 電荷移動度の経時変化。

ザーエッチングによりパターンニングした後 (図 3b), 大気下で測定をおこなった。図 3c に示すように C_8 -BQQDI-CN₂ は大気下で 1 か月以上安定な n 型トランジスタ特性を示し, デバイス作製直後の μ は $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。1 か月間の μ の変化は 20% 未満であったが (図 3d), この高い大気安定性は量子化学計算およびサイクリックボルタンメトリーにより推定された深い LUMO に由来するものである。

貧溶媒拡散法により C_8 -BQQDI-CN₂ の単結晶が得られたため, 単結晶 X 線構造解析を実施した。オクチル基がインターディジテートした層状構造が観測され (図 4a), 各層内ではブリックワーク (レンガ塀) 型の二次元集合体構造が見られた (図 4b)。一方で, エッジキャスト法により得られた単結晶薄膜の薄膜 X 線回折測定をおこない単結晶 X 線構造解析データと比較すると, 単結晶薄膜は異なる構造を有することが推察された。したがって OTFT 特性を結晶構造に関連付けて考察することはできなかった。ただし, 薄膜 X 線回折データの解析から, 単結晶薄膜においても図 4a に類似したインターディジテート構造を持つことが推察された。

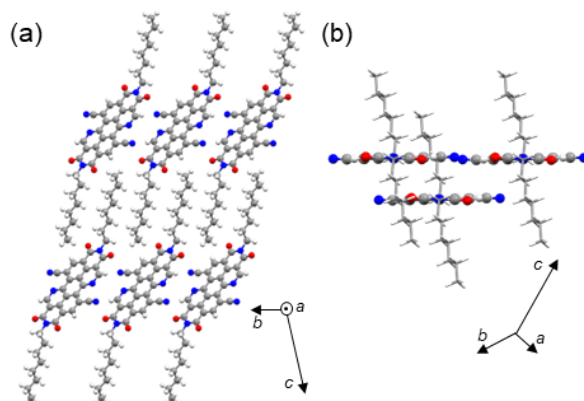


図 4. 貧溶媒拡散法により得られた C_8 -BQQDI-CN₂ の単結晶 X 線構造. (a) 層状構造および (b) ブリックワーク構造を表すパッキング構造.

C_8 -BQQDI-CN₂ は良好な溶解性と塗布プロセス適合性とを有するため, より大面積な単結晶薄膜へと拡張することに成功した。エッジキャスト法の原理を拡張し, シリンジを用いた連続的な溶液供給機構およびステージの定速移動機構を導入した連続エッジキャスト法⁵⁾を用いることで, ミリメートル~センチメートル級の面積を持つ単結晶薄膜を得た。64OTFT アレイに対し図 3 と同様に評価したところ, 全素子が n 型動作を示し, $0.64 \pm 0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (最大値 $0.95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の移動度分布が得られた (図 5)。平均値はエッジキャスト法により見積もられた最大移動度 $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に比べやや低い値ではあるが, 最大値は同等であり, 現状では妥当な分布であると言える。塗布条件の最適化が進めば, より均一且つ高移動度な n 型有機半導体単結晶薄膜を実現できることが期待される。

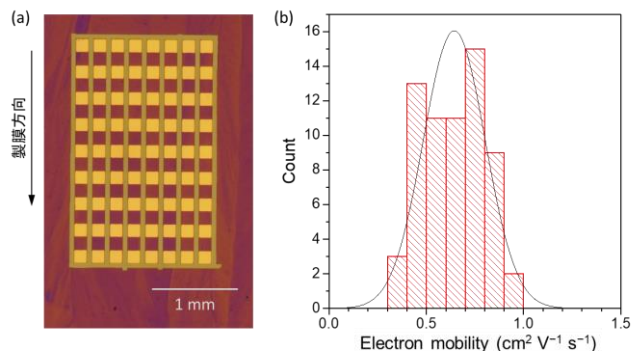


図 5. 連続エッジキャスト法を用いた OTFT 評価. (a) トランジスタアレイの光学顕微鏡像. (b) 電荷移動度のヒストグラム.

最後に, 連続エッジキャスト法を用いた大面積単結晶薄膜を用いて化学的表面ドーピングの検討を実施した。有機半導体単結晶薄膜の化学的表面ドーピングは p 型有機半導体において報告されてお

り、単結晶薄膜を様々な酸化剤を溶解したドーパント溶液に浸漬することで、元の単結晶構造を崩さずにキャリアドーピングされた^[6]。先行研究に倣い、本研究においても、はじめにドーパント溶液への浸漬方法を検討した。ドーパントとして、近年よく用いられる N-DMBI (図 6a) を用い、メタノールや 2-プロパノール、アセトニトリル等を溶媒として、C₈-BQQDI-CN₂ を製膜した基板を浸漬した。ドーパント濃度や浸漬時間、温度などの組み合わせを変えてみたものの、ドーピング能の低い条件では十分な電気伝導率を見出すことができず、一方でドーピング能を高めると、少なくとも一部から単結晶薄膜の溶解または剥離劣化が生じる結果となった。浸漬法だけでなく、溶媒をより早く乾燥できるスピンドライ法などを用いても結果は同様であり、良質な薄膜構造を保つことができなかつたため、電気特性や熱電変換特性の評価を実施することができなかつた。そこで、溶媒を用いない化学的表面ドーピング方法を改めて検討した。例として、揮発性を有する常温で液体の化合物 TDAE (図 6b) と共に密閉容器中に静置することで、揮発した TDAE 分子による C₈-BQQDI-CN₂ へのドーピング反応を試みた。しかしながら、C₈-BQQDI-CN₂ 単結晶薄膜を TDAE 蒸気に曝すと、基板全体を覆っていた単結晶薄膜の大きなモルフォロジー変化が生じ、点在した数十 μm 以下の面積を持つ微結晶を生じる様子が見られた。そのため、溶媒を用いないドーピング方法においても、電気特性の評価には至らなかつた。

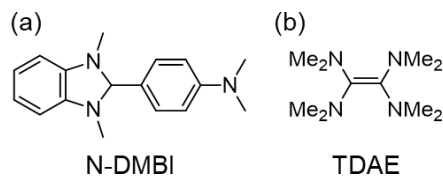


図 6. n 型有機半導体に対するドーパントの例. (a) N-DMBI. (b) TDAE.

本研究において、化学ドーピングに適した深い LUMO を有し、溶液塗布で電荷移動度 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示す単結晶薄膜を成長可能な n 型有機半導体を開発することに成功した。一方で、化学的表面ドーピングによる熱電変化特性の評価を試みたが、良質な単結晶薄膜性を維持しつつ満足なドーピングを施す条件を見出せず、電気伝導率および熱電変換特性の推定には至らなかつた。表面ドーピングの進行に伴い単結晶薄膜の劣化が生じたことが理由であるが、参考文献[6]の例と同様にアルキル基を表面に持つ有機半導体単結晶であるにも関わらず異なる挙動を示したことは興味深く、化学的な理解を深めることで材料開発やデバイス応用へと還元することが今後の課題である。例えば、アルキル基のインターディジテートやドーピング前のパッキング構造が化学的表面ドーピングによる構造変化に影響していることが考えられるため、薄膜構造の解明や、インターディジテートを生じない n 型有機半導体の開発が望まれる。

【参考文献】

- [1] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaaz0632.
- [2] S. Kumagai *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55, 660.
- [3] H. Usta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 501.
- [4] T. Uemura *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2009**, 2, 111501.
- [5] S. Kumagai *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2022**, 15, 030101.
- [6] S. Watanabe *et al.*, *Adv. Sci.*, **2021**, 8, 2002065.