

研究成果報告書

所属機関
東京工業大学 工学部

職名
准教授

氏名
道信 剛志

研究テーマ

キラル有機半導体から成る熱電変換素子

研究報告

1. 研究の背景と目的

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 $ZT=0.25$ が報告されている。一方、n型の有機半導体高分子では優れた性能指数が達成できていないことが問題となっている。また、有機熱電材料の根本的な効率の底上げを図るために従来法とは異なる革新的なアプローチが必要だと考えられている。本研究では、キラルな有機半導体の湿式プロセスを利用して、熱電変換効率の向上を実現する道筋を調査した。

2. 研究成果および考察

まず、有機高分子から成る熱電材料として最も高い性能を示しているPEDOTに着目し、研究をスタートした。PEDOTは対応するモノマーEDOTを化学酸化重合することにより作製した。同様のアプローチでキラルなポリチオフェン誘導体を得るため、モノマーであるEDOTにキラリティを導入した (Scheme 1)。3,4-ジメトキシチオフェンと(R,R)-(-)-2,3-ブタンジオールをアルゴン雰囲気下のフラスコに入れ、p-トルエンスルホン酸存在下でトルエン中、90°Cで72時間攪拌した。室温に冷却後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、(2R,3R)-2,3-ジメチル-2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシチン (EDOT(RR)) を78%収率で得た。同様に3,4-ジメトキシチオフェンと(S,S)-(-)-2,3-ブタンジオールから(2S,3S)-2,3-ジメチル-2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシチン (EDOT(SS)) を93%収率で得た。化学構造は¹H NMRより確認した。

次に、ドーパント試薬と2当量の酸化剤FeCl₃、1-ブタノールをフラスコに入れた後、ピリジンをゆっくり添加した。室温で1時間振盪した後、モノマーであるEDOTを加え、室温でさらに1時間攪拌した。それによって橙色液体が得られた (Figure 1a)。続いて、純水、アセトン、プロパノールで超音波洗浄した後のPEN基板上に橙色溶液を1000rpm、15秒間スピコートして製膜した (Figure 1b)。100°Cで10分間加熱することで溶媒を完全に除去後、エタノールと純水で過剰量の酸化剤を洗浄した。得られた高分子膜の膜厚は約2μmであった。

EDOT(RR)とEDOT(SS)は鏡像異性体であるため、NMRスペクトルおよび紫外吸収スペクトルは完全に一致した。一方、CDスペクトルは互いに反転し、光学活性分子であることを示唆した。これらのモノマーを酸化重合する際に、スピコートの回転方向を時計回りと反時計回りで実験することで、高分子膜の導電性に変化が現れるかを調査した。EDOT(RR)またはEDOT(SS)をEDOTと同様にFeCl₃で化学酸化重合した。その際、スピコートの回転方向を時計回りまたは反時計回りと

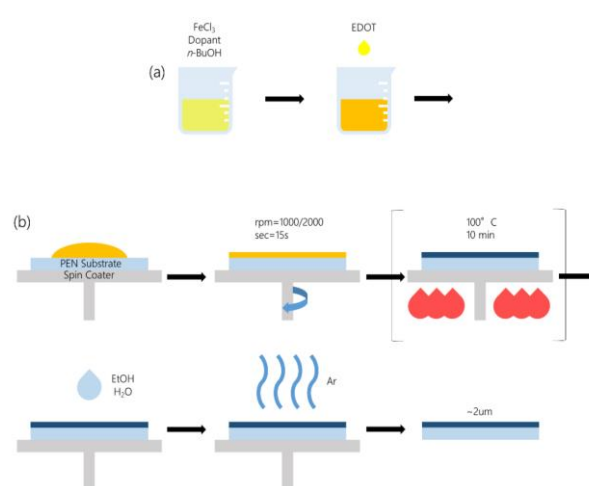
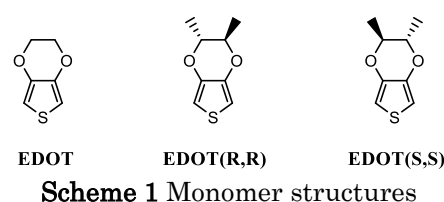


Figure 1 高分子膜の作製法

した。さらに、アニーリング処理する際にスピコートにより形成された膜のモルフォロジーが変化するか確認するために、室温、60°C、100°Cの3つの異なる温度を試験した。得られた高分子膜の導電性を四端子法より測定した。ここではドーパントとしてトルエンスルホン酸 (Tos) を用いた。PEDOT (RR) : Tosの膜は、反時計回りにスピコートして作製した時の方が時計回りにスピコートして作製した時よりも高い導電性を示す傾向にあった (Table 1)。アニーリング温度が上がると導電性も徐々に向上することが分かった。一方、PEDOT (SS) : Tosの膜を作製した際は、時計回りにスピコートした時の方が反時計回りにスピコートした時よりも高い導電性を示した。

Table 1 PEDOT:Tosの電気伝導度

Monomer	Spin coating direction	Annealing temp (°C)	Electr. conductivity (S m ⁻¹)
EDOT (RR)	Clockwise	100	12.9
		60	11.1
		N/A	0.3
	Counter clockwise	100	22.0
		60	3.9
		N/A	0.8
EDOT (SS)	Clockwise	100	9.2
		60	9.7
		N/A	0.1
	Counter clockwise	100	1.6
		60	3.2
		N/A	0.1

石英基板上に時計回りにスピコートして作製した高分子膜のCDスペクトルを測定した (Figure 2)。PEDOT (RR) : TosとPEDOT (SS) : Tosではコットン効果の符号が反対であり、モノマーの符号と一致していた。モノマーのCDスペクトルと比較すると、可視域までピークが伸長しており共役系の拡張が示唆された。しかし、PEDOT (RR) : TosとPEDOT (SS) : Tosは同じ条件で作製しているにも関わらず、紫外領域のピーク強度が異なった。これは、スピコートの回転方向が鏡像異性体モノマーの自己集合と継続する重合時の配向に影響を与え、結果として生成する高分子のモルフォロジーと電気伝導度に差を生じさせている可能性がある。

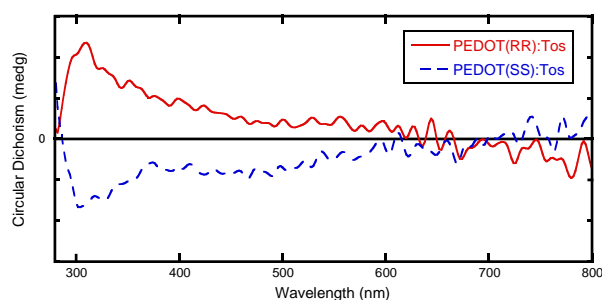


Figure 2 PEDOT:Tos 膜の CD スペクトル

3. 将来展望

キラルな有機半導体 (高) 分子の導電性に関する研究は限られており、未開拓な部分が多い。本研究では、キラルなモノマーを配列させ重合する際に、スピコートの回転方法が高分子のモルフォロジーに影響を与えていることを明らかにした。このことは電気伝導度の値からも間接的に示唆された。電気伝導度と熱電特性は大きく相関があるため、有機熱電材料の開発において重要な知見である。

4. 研究発表

- (1) S. Otep, K. Ogita, N. Yomogita, K. Motai, Y. Wang, Y.-C. Tseng, C.-C. Cheuh, Y. Hayamizu, H. Matsumoto, K. Ishikawa, T. Mori, T. Michinobu, *Macromolecules* **2021**, *54*, 4351-4362. Cross-linking of Poly(arylenebutadiynylene)s and Its Effect on Charge Carrier Mobilities in Thin Film Transistors.
- (2) S. Otep, Y.-C. Lin, H. Matsumoto, T. Mori, K.-H. Wei, T. Michinobu, *Org. Electron.* **2020**, *87*, 105986. Diketopyrrolopyrrole-Thiophene-Methoxythiophene Based Random Copolymers for Organic Field Effect Transistor Applications.
- (3) K.-H. Tu, Y. Wang, Y. Kiyota, T. Iwahashi, Y. Ouchi, T. Mori, T. Michinobu, *Org. Electron.* **2020**, *87*, 105978. A Cyano-Rich Small Molecule Dopant for Organic Thermoelectrics.

- (4) J. Kimpel, Y. Yoshitake, T. Michinobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1361–1365. Poly(3,9-carbazole)s: A Chemically Stable Extended Form of Polyaniline for Nitro-Aromatic Sensors or Applications.
- (5) S. Wang, S. Otep, J. Kimpel, T. Mori, T. Michinobu, *Electronics* **2020**, *9*, 1604. N-Type Charge Carrier Transport Properties of BDOPV-Benzothiadiazole-Based Semiconducting Polymers.