

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655174

研究課題名(和文)有機半導体積層型熱電デバイスへの挑戦

研究課題名(英文)Development of Organic-Semiconductor-Based Thin-Film Thermoelectric Devices

研究代表者

安達 千波矢 (Adachi, Chihaya)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30283245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：P3HT薄膜をホストに、アクセプターであるF4-TCNQをp型ドーパントに用い、さらにAging処理によって高い熱電性能(power factor: 0.03mW/mK²)を得ることに成功した。ドーパ膜のXRD解析の結果、ドーピング後においても薄膜の高い結晶性が保持されており、このことが高い熱電性能の発現に繋がっていることが分かった。さらに、PCBMへN-DMBIをn型ドーピングした薄膜を熱電変換素子へ応用し、塗布によるn型熱電変換素子を作製及び熱電特性の評価を行った。また、塗布型p-nプロトタイプ熱電モジュールを作製し、p-n対の増加に伴い、起電力及び抵抗が線形に上昇することを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared a thin film of poly(3-hexylthiophene) doped with 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane for a p-type thermoelectric device and successfully obtained a power factor of 0.03 mW/mK² after thermal aging. XRD analysis clarified that a high crystalline structure of P3HT was maintained even after the doping, leading to high PF. In addition, we prepared a thin film of PCBM doped with N-DMBI for an n-type thermoelectric device. Further, we prepared a prototype p-n module having four p-n element pairs, resulted in the output power of 1.2 nW with the temperature gradient of 5 deg.

研究分野：化学 材料化学

科研費の分科・細目：機能材料 デバイス

キーワード：有機熱電素子 P3HT PCBM

1. 研究開始当初の背景

有機半導体の熱電デバイス特性は、その特性に不明な点が多く、特に報告されている実験条件の違いから、その性能を判断することが困難である。そこで本研究では予備実験として数種類の有機熱電変換デバイス特性に関する検討を行った。まず、第一に導電性ポリマーについて、次に高い電気伝導率が期待できる有機電荷移動錯体(CT 錯体)を用い、その熱電性能の向上に関して検討を行った。ここでは、比較的高いゼーベック係数を示す低分子有機半導体にキャリアドーピングを施し、また、そのデバイス構造を工夫することで熱電性能を向上させる手法を検討した。導電性高分子材料としては、太陽電池や FET において高い移動度を持つことが知られている P3HT を検討対象として選んだ。また、薄膜中のキャリア濃度を飛躍的に高めるためのドーパントとして、強いアクセプター性を有する F4-TCNQ を用いた。パワーファクターは F4-TCNQ の濃度が 20%程度の際に 0.06 W/mK^2 程度の極大値を示すが低い値に留まっている。この要因は金属的な CT 錯体の形成によりゼーベック係数が低い値に留まるためである。次に有機 CT 錯体である TTF-TCNQ について、キャスト法により薄膜を作製し、熱電性能の特性を測定した。TTF-TCNQ では期待通りの高い電気伝導率 (1.2 S/cm) が得られたものの、ゼーベック係数は低い値 ($16 \pm 0.5 \text{ V/K}$) を示し、このため得られたパワーファクター (0.031 W/mK^2) も極めて低い値であった。TTF-TCNQ 薄膜が金属的伝導体であるため、ゼーベック係数をさらに増大させるためには、フェルミ準位近傍の状態密度を変化させるか、状態密度の傾きが最適であるエネルギー的位置にフェルミ準位をシフトさせる必要がある。このため、TTF-TCNQ に異種の CT 錯体を混入させることで、異種錯体間の電子状態密度差を利用して TTF-TCNQ のフェルミ準位近傍の状態密度を変化させることを試みた。予備的な実験より、TTF-TCNQ に異種 CT 錯体の DBTTF-TCNQ が混合された際にゼーベック係数が上昇することを見いだした。パワーファクターの最大値は 0.15 W/mK^2 であり、TTF-TCNQ 単層でのパワーファクターと比べると大幅な改善が見られたが、未だ熱電性能としては低い値に留まっている。これらの予備的な実験結果を踏まえ、本提案では、熱電性能としての可能性が見いだされた有機材料に焦点を絞り、熱電性能の向上について検討を行った。

2. 研究の目的

有機半導体材料を用いた熱電デバイスは、本質的に有機半導体材料の熱伝導率が低いために、大きな可能性を有している。しかしながら、有機熱電デバイスに関する研究例は、

これまでに、一部の導電性高分子材料に限られ、その熱電性能は BiTe 等の無機材料に比べて特性が劣っており、新しい視点からの研究開発が望まれている。そこで、本研究では比較的高純度化が容易で、膜構造制御が容易な有機低分子半導体材料に焦点を絞り、熱電性能の飛躍的な向上を目指した。特に、高いゼーベック係数の発現が期待される有機半導体を中心に、キャリアドーピングのためのデバイス構造を工夫することによって、熱電性能を向上させる手法を提案する。有機半導体材料は炭素を基本骨格とするために、その資源が豊富であり、さらに、低コストで大量生産が可能であること、フレキシブルなデバイスが作製可能である点で、新しい大面積熱電材料としての可能性が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、高純度化が容易で、真空蒸着や溶媒塗布法によって高い結晶性が期待できる有機低分子半導体に焦点を絞った。特に有機太陽電池や有機 FET で開発された低分子半導体材料を中心に、p 型半導体材料に加え、n 型半導体材料についても検討を行った。また、基板の表面処理法や分子の成膜条件を最適化することで、キャリア移動度の向上を目指した。特に有機半導体層とドーパント層界面の清浄さやモルフォロジーの制御について素子作製条件の詳細な検討を行った。さらに飛躍的なデバイス性能を目指し、単結晶デバイスへの展開も検討し、パワーファクターの向上を目指した。低分子 n 型半導体材料として C_{60} などの熱電性能の検討も行い、最終的に p-n 両タイプの有機半導体材料を用いた高効率熱電変換素子の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) 本研究では、高移動度が期待される有機 FET 用を開発された低分子蒸着薄膜について検討を進めてきた。ペンタセンや C_{60} 等の低分子薄膜では、成膜条件のコントロールによって、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する高い移動度を利用することで、数十 $\mu\text{W/mK}^2$ に達する power factor (PF) を得ることができた。しかしながら、真空蒸着法による成膜は、SAM 剤等による下地層の制御や成膜条件の精密な制御が必要であり、フレキシブル大面積化の観点からは多くの課題があり、高分子材料のスピンコートやキャスト法などによる簡便な熱電素子化が期待されている。そこで、本研究では、Poly(3-hexylthiophene) 薄膜をホストに、アクセプターである 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane をドーピングを行い、さらに Aging 処理条件の制御によって、低分子薄膜に匹敵する熱電性能 ($\text{PF} \sim 30 \mu\text{W/mK}^2$) を得ることに成功した (図 1)。ドーピング後の XRD 解析の結果、ドーピング後においても薄膜の高い結晶性

が保持されており、このことが高い熱電性能の発現に繋がっていることが分かった。

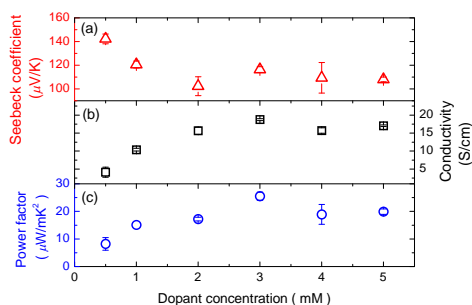


図 1 : P3HT:F4-TCNQ の熱電特性

(2) 本研究では N-DMBI を n 型ドーパントとして熱電変換素子へ応用し、塗布プロセスによる n 型熱電変換素子を作製及び評価を行った。また、塗布型 p-n プロトタイプ熱電モジュールの作製、評価も行った。[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) と 1H-ベンゾイミダゾール誘導体である (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (N-DMBI) の混合溶液を調製し、ガラス基板上にスピコート法により成膜した。その上に Au 電極を真空蒸着により蒸着しデバイスを作製し、導電率、ゼーベック係数を測定しパワーファクターを算出した。モジュールは Cr/Au 電極を蒸着したガラス基板上にフォトリソグラフィでパターンを作製し、そこに p, n 型有機半導体溶液からキャスト法により成膜し p-n 対が 4 つからなるモジュールを作製した。p 型材料には Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) を用いた。PCBM と N-DMBI のドーピングは室温で生じ、加熱による新規キャリアの発生の影響は小さいことを確認した。作製したデバイスの導電率及びゼーベック係数を図 2 に示す。導電率はドーパント濃度の上昇に伴い向上したが、後に高濃度になるとキャリアの散乱に寄与するため、導電率は低下した。最適化したデバイスのパワーファクターは $17 \mu\text{W/mK}^2$ となり、真空蒸着により作製した n 型デバイスと同等の性能を得た (図 2)。p-n プロトタイプモジュールでは p-n 対の増加に伴い、

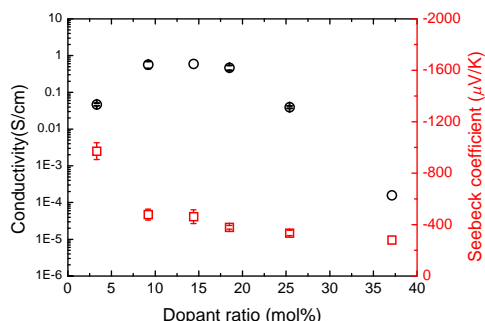


図 2 : PCBM:F4-TCNQ の熱電特性

起電力及び抵抗が線形に上昇することを確認した。モジュールの最大出力は p-n 対を 4 組、温度差 5°C の条件で 1.2 nW であった (図 3)。今後は、デバイスのさらなる高性能化を目指して、有機半導体材料の広範な材料探索と成膜プロセスの最適化に取り組み、高性能な有機熱電デバイスの創製を目指す必要がある。

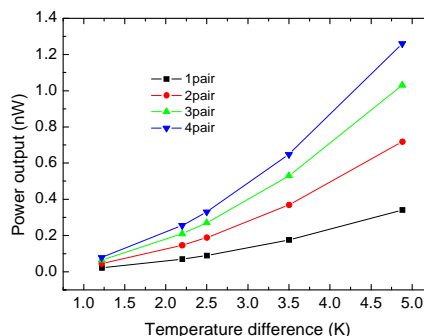


図 3 : p-n モジュールの熱電特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

宮崎康次、安達千波矢、有機分子のナノ構造・n 配向が作り出す次世代有機熱電デバイス、グリーンテクノロジー、Vol.4、2013、Pp15-18

Kunihisa Kato, Yoshika Hatasako, Michitaka Uchino, Yasukazu Nakata, Yoshinori Suzuki, Teruaki Hayakawa, Chihaya Adachi and Koji Miyazaki, “Flexible Porous Bismuth Telluride Thin Films with Enhanced Figure of Merit using Micro-Phase Separation of Block Copolymer”, *Advanced Materials Interfaces*, Vol.1, Issue.2, DOI: 10.1002/admi.201300015

Kunihisa Kato, Yoshika Hatasako, Makoto Kashiwagi, Harutoshi Hagino, Chihaya Adachi, Koji Miyazaki, “Fabrication of a Flexible Bismuth Telluride Power Generation Module Using Microporous Polyimide Films as Substrates”, *J. Electron. Mater.*, Volume 43, Issue 6, pp 1733-1739, DOI: 10.1007/s11664-013-2852-0

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権] 出願状況 (計 1 件)

名称：ナノ構造を有する基板を用いた熱電変換材料、およびその製造方法
発明者：安達千波矢
権利者：安達千波矢
種類：特許
番号：PCT/JP2013/054029
出願年月日：2013年2月19日
国内外の別：外国

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安達 千波矢 (ADACHI, Chihaya)

九州大学工学研究院応用化学部門・教授

研究者番号：30283245