

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656001

研究課題名（和文） ウェファサイズ高ドーブ有機半導体単結晶の作成と熱電応用

研究課題名（英文） Growth of wafer-size organic semiconductor crystals and its thermoelectric application

## 研究代表者

島田 敏宏（SHIMADA, TOSHIHIRO）

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10262148

## 研究成果の概要（和文）：

ドーブした有機半導体の結晶の育成法とその熱電効果を実験的に研究した。常温で固体であるアントラキノン(AQ)と、融点を持たない銅フタロシアニン(CuPc)を混合して加熱することにより溶解させ、同系の融点-組成曲線を得た。また、溶媒AQを昇華させることにより結晶成長を試み、CuPcのmmサイズの単結晶を得た。さらにFeCl<sub>3</sub>をドーパントとして加えて多結晶試料を作製した。XPSと近赤外分光により電荷移動度が組成に依存することを明らかにした。ドーブした試料は純粋なCuPcに比べて電気伝導度とゼーベック係数の両方が向上した。

## 研究成果の概要（英文）：

We attempted to dope carriers to organic semiconductors and make single crystals with sufficient sizes and studied its thermoelectric properties. We investigated the melting behavior of copper phthalocyanine (CuPc) to anthraquinone (AQ), which are both solid at room temperature. We attempted to grow the single crystal of CuPc by evaporating the solvent AQ and obtained mm-sized single crystals. We doped FeCl<sub>3</sub> to CuPc by mixing the dopant to the solution. XPS and near infrared spectroscopy revealed that the charge transfer extent is dependent on the molar fraction of the dopant. The electric conductivity and Seebeck coefficient both increased upon doping.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：有機半導体、単結晶、熱電効果、フラックス法、フタロシアニン

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体の熱電効果が注目されている。特に、導電性高分子 PEDOT-PSS 系で大きな熱電効果が得られることが報告された。本研究では、結晶性の有機半導体に適切な濃度のキャリアをドーブすれば大きな熱電効果が得られるのではないかという申請者の理論的予測( Appl. Phys. Exp. 4, 061601 (2011)) を基にして、有機半導体へのキャリアドーブ法および大きな単結晶の育成法、さらに得られた結晶性試料の熱電効果を実験的に研究し

た。有機半導体単結晶は昇華法か溶液法により育成されているが、無機半導体のような大面積のものを得る系統的な方法は見つかっていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の3つである。

(1) 有機半導体の結晶成長にフラックス法を適用すること。有機半導体と似たπ電子系の発達した分子構造を持つ分子を融剤（フラックス）として用いることにより、分解温度の

低い有機半導体の融点を下げ、融液からの結晶成長を行う。

(2) 結晶性の有機半導体にキャリアドーピングを行う系統的な手法を開発する。有機 EL などの研究で有機半導体へのキャリアドーピング法は存在するが、アモルファスである。高い熱電効果が予測されるのは結晶なので、結晶へのドーピング法を追究する必要がある。

(3) ドープした結晶性有機半導体に対して熱電測定を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 有機半導体の結晶成長に対するフラックス法の探求

常温で固体であるアントラキノン(AQ)と、融点を持たない銅フタロシアニン(CuPc)を精製し、混合して加熱することにより溶解させ、同系の融点-組成曲線を得た。また、適切な組成を持つ混合物の融解→冷却による結晶成長を試みた。同系が包晶混合物を作ることが分かったため、溶媒 AQ を昇華させることにより結晶成長を試みた。

(2) 結晶性有機半導体へのドーパントおよびドーピング法の探索

ドーパントとして、分子サイズが比較的小さく、アモルファス有機半導体で多用されている  $\text{FeCl}_3$  を実験的に検討した。(1)の結晶成長の際に原料に  $\text{FeCl}_3$  を混合して成長を行った。得られた固体試料について、電子顕微鏡下でのエネルギー分散特性 X 線分光 (SEM-EDS)、X 線光電子分光 (XPS)、可視～近赤外拡散反射率測定などを行った。

(3) ドープした試料の電気伝導度および熱電測定

(2)では多結晶試料が得られたので、圧力をかけてペレットを形成し、2 端子法による電気伝導度と熱電特性を測定した。

### 4. 研究成果

(1) 有機半導体の結晶成長に対するフラックス法の探求

AQ と CuPc の比を変えて混合してガラスキャピラリーに封入し、示差走査熱分析 (DSC) に現れる鋭い谷として得られる凝固点を測定

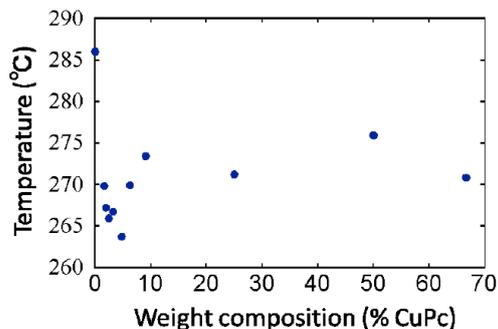


図 1

した (図 1)。CuPc モル分率 5%のところに極小があり、この点が共融点であると考えられる。また、CuPc モル分率 10%以上では凝固点に変化しなくなっており、10%が溶解度の上限であると考えられる。CuPc を溶かす溶媒は少なく、溶解度 10%は報告されている中で最高値である。

CuPc10%-AQ90%の混合物を加熱して完全に溶解したものを徐冷したところ、太さ数～数十  $\mu\text{m}$  の線状の微細組織しか得られなかった (図 2)。これは、CuPc-AQ が包晶を作ることの意味していると考えられる。

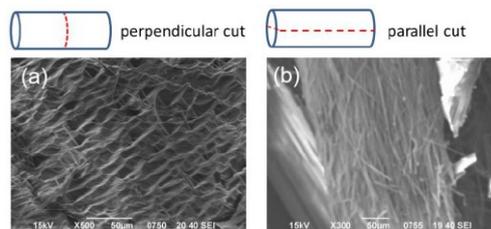


図 2

徐冷で大きな単結晶を得るのは難しいと考えられるため、AQ の高い蒸気圧を利用して低温部へ溶媒 AQ のみを凝集させることにより溶媒を除去することで単結晶成長を試みた。図 3 に示すような装置により、mm サイズの平板状 CuPc 単結晶が得られた。

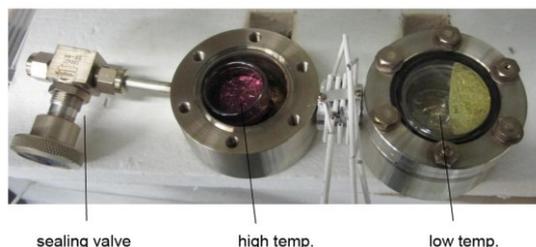


図 3

(2) 結晶性有機半導体へのドーパントおよびドーピング法の探索

$\text{FeCl}_3$  はアモルファス有機半導体のドーパントとして使われている。また、様々な溶媒に対してよく溶解する。(1)で調べた AQ-CuPc 系に  $\text{FeCl}_3$  を混合して同様に溶媒 AQ を蒸発させることにより、CuPc に  $\text{FeCl}_3$  をドーピングした結晶性物質を作製することを目指した。

図 4 の光学顕微鏡像に示すような微結晶が得られたので、SEM-EDS による局所組成分析、粉末 X 線回折、XPS による Fe と C, N の化学状態の分析、可視-近赤外拡散反射スペクトルの測定を行った。

SEM-EDS では、Cu を含む短冊状結晶 (100  $\times$  200  $\times$  20  $\mu\text{m}$  程度) について、Fe と Cl の信号が一樣に検出されたことから、相分離は起こっておらず一樣にドーピングされていることが明らかになった。

粉末 X 線回折では、 $\beta$ -CuPc のピークに混じって未知のピークが存在し、 $\text{FeCl}_3$  の混合量

によって位置が変化することが明らかになった。CuPc に対して FeCl<sub>3</sub> を 50 mol%-100mol% 混合した試料では未知ピークは見えないので、秩序が低下していると考えられる。

SEM-EDS の結果と合わせると、SEM で見える短冊状の結晶は β-CuPc で、その周りを FeCl<sub>3</sub> がドーブされた CuPc (結晶構造未知、ドーブ量に依存) が一様に覆っているというモデルが考えられる。

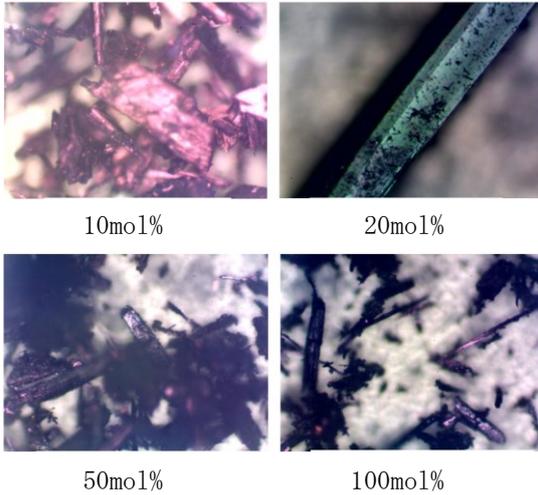


図 4

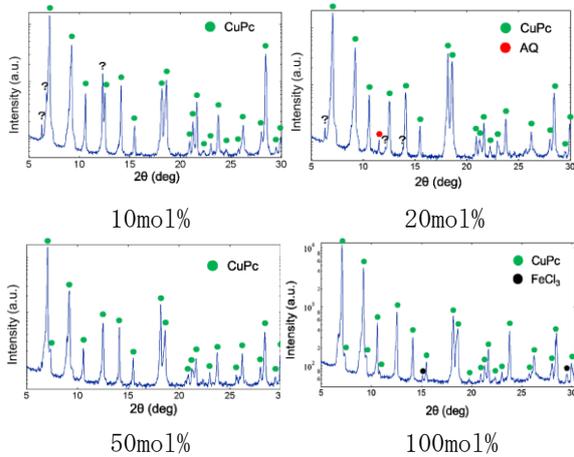


図 5

XPS スペクトルを図 6～8 に示す。

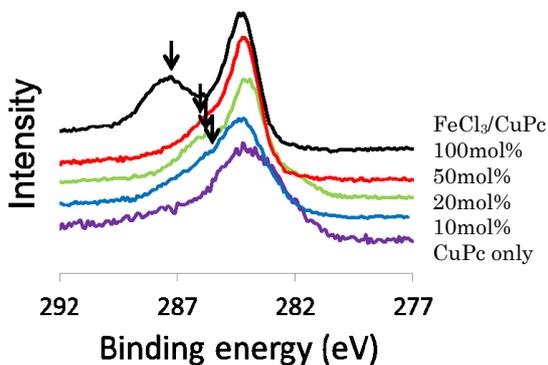


図 6 (C 1s XPS)

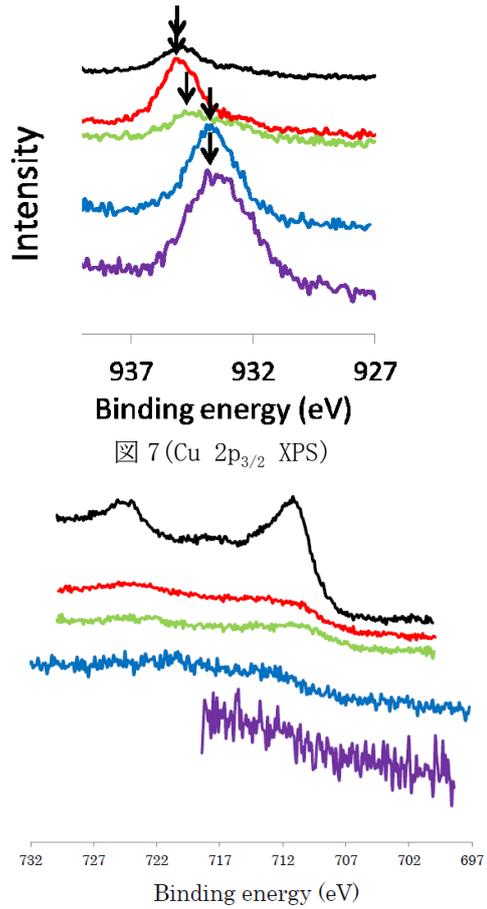


図 7 (Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS)

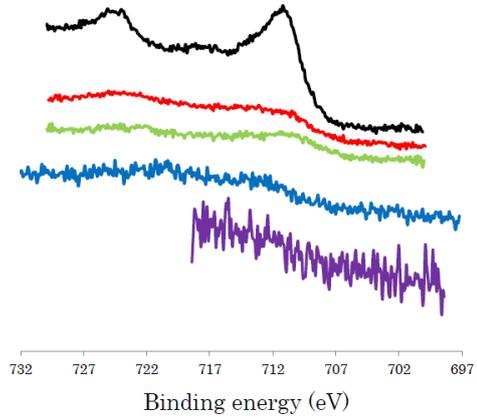


図 8 (Fe 2p XPS)

C と Cu の内殻準位が一様にシフトしていることから、FeCl<sub>3</sub> 添加によってフェルミ準位がシフトしていることがわかる。また、Fe の内殻準位は逆方向にシフトしており、電荷移動が起こっていることがわかる。また、XPS のピーク面積から組成比を計算すると表 1 のようになっており、50mol% 以外は仕込み組成とほぼ一致することがわかった。

	10 mol % ドープ	20 mol % ドープ	50 mol % ドープ	100 mol % ドープ
Fe/Cu 比	9 mol %	19 mol %	10 mol %	97 mol %

表 1

電荷移動が起こっている直接的な証拠として、可視-近赤外の拡散反射スペクトルを測定した。図 9 に結果を示す。

800～2000nm に幅広い吸収 (反射率の減少) が見られ、ドーブ量が増えると吸収ピークが短波長側にシフトしている。一般に、電荷移動量が小さいとピークは長波長側に、大きいと短波長側にシフトすることが知られているため、FeCl<sub>3</sub> の量に応じて電荷移動が起こっていることが確かめられた。

10%ドーブについて、吸収ピークが幅広い原因は、局所的な組成揺らぎが反映しているのではないかと考えている。

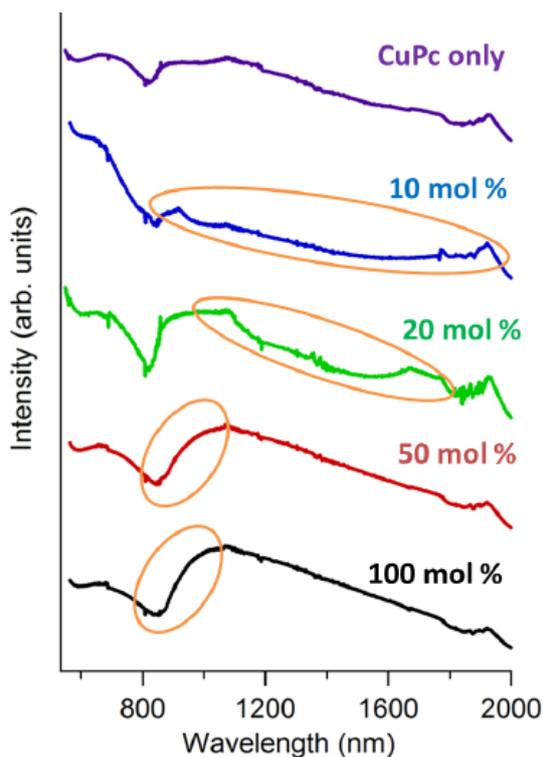


図 9

(3) FeCl<sub>3</sub> をドーピングした CuPc 試料の電気伝導度および熱電測定

(2) で得られた微結晶をペレット状に圧縮成型し、2 端子法で抵抗を測定した。結果を表 2 に示す。大気圧中の測定とターボ分子ポンプで真空排気した状態での測定を行った。真空中の方が電気伝導度は高くなっており、おそらく酸素の影響によりキャリアが減少することがわかる。

ドーピング濃度 (mol %)	大気中 (S cm <sup>-1</sup> )	真空中 (10 <sup>-2</sup> Pa) (S cm <sup>-1</sup> )
0	1.11 × 10 <sup>-12</sup>	7.84 × 10 <sup>-12</sup>
10	4.12 × 10 <sup>-11</sup>	3.72 × 10 <sup>-11</sup>
20	2.63 × 10 <sup>-8</sup>	1.37 × 10 <sup>-8</sup>
50	2.53 × 10 <sup>-8</sup>	2.39 × 10 <sup>-8</sup>
100	5.52 × 10 <sup>-7</sup>	1.47 × 10 <sup>-6</sup>

表 2

また、ゼーベック係数を測定した(表 3)。ドーピングにより、電気伝導度が高くなると同時にゼーベック係数も大きくなっている。

	大気中 (μV/K)	真空中 (μV/K)
100 mol %	+384	+1470 (10 <sup>-2</sup> Pa)
CuPc only	×	+312 (10 <sup>-4</sup> Pa)

表 3

これは、半導体のキャリアダイナミクスから予想される一般的挙動とは異なっており、CuPc のドーピングにより、無機半導体へのドーピングとは異なる効果が表れた可能性がある。

#### (4) 成果のまとめと今後

目標として掲げたものはすべて実行することができた。フラックス法については、包晶反応が起こらないフラックスを探索することにより、徐冷によりもっと簡単に結晶が得られるのではないかと考える。ドーピングした CuPc は微結晶であり、かつドーピングされた領域が純物質の結晶を覆っているのではないかと考えられる。一様な単結晶が得られれば、詳細な構造解析や物性測定が可能になる。さまざまな分光法と電気伝導測定により、ドーピングによって電荷移動が起こり、電気伝導度が上昇することが分かった。また、ゼーベック係数も上昇した。

残された課題としては、ドーピングされた結晶の構造解析と、粒界の影響の除去があげられる。すべては試料として単結晶を使えば解決するので、当初の目的にあるようにドーピングした大型単結晶を得る努力を続ける予定である。

#### 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 5 件)

(1) In-plane Orientation Control of 2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Monolayer on Bismuth-Terminated Si(111) Vicinal Surfaces with Wettability Optimization, M. Ohtomo, T. Shimada et al. (他 7 人、8 番目) 査読有, J. Phys. Chem. C, *in press*.

(2) Fabrication of ZnO nanorods by atmospheric pressure solid source CVD using ethanol-assisted low temperature vaporization S. Miyamoto, T. Shimada (他 6 人、7 番目)、査読有 Bull. Chem. Soc. Jpn. 85 1287-1292 (2012).

[DOI:10.1246/bcsj.20120202]

(3) Solvent effects in the transient characteristics of liquid-gate field effect transistors with silicon substrate T. Yanase, T. Hasegawa, T. Nagahama, T. Shimada, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 51 111803 (2012).

[DOI:10.1143/JJAP.51.111803]

(4) Change in the Morphology of the Terrace Edges on Graphite Surfaces by Electrochemical Reduction

S. Kubota, T. Yonezawa, T. Nagahama, T. Shimada, 査読有, Chem. Lett. 41, 187-188 (2012). [DOI: 10.1246/cl.2012.187]  
(5) Fabrication of Piezoelectric Polyurea Films by Alternating Deposition, T. Yanase, T. Hasegawa, T. Nagahama, T. Shimada, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 041603 (2012). [ DOI: 10.1143/JJAP.51.041603]

[学会発表] (計 8 件)

- ① 蒸着で形成した  $C_{60}$ -p 型有機半導体接合の光電子分光による評価 (2) [28p-G13-1] 土田裕也, 柳瀬隆, 長浜太郎, 島田敏宏 応用物理学会第 60 回学術講演会 (神奈川工科大学) 2013 年 3 月 27 日
- ② Thermoelectric Effect of Doped Organic Semiconductors, Y. Ikuta, T. Shimada, T. Yanase, T. Nagahama, International Conference on Nano and Molecular Electronics 2012, Awaji (淡路夢舞台), Hyogo, Japan, 2012 年 12 月 13 日
- ③ Structural Control of Graphene Edges by Electrochemical Etching (Best Poster Award 受賞) S. Kubota, T. Yanase, T. Yonezawa, T. Nagahama, T. Shimada, International Conference on Nano and Molecular Electronics 2012, Awaji (淡路夢舞台), Hyogo, Japan, 2012 年 12 月 13 日
- ④ 蒸着で形成した  $C_{60}$ -p 型有機半導体接合の光電子分光による評価 土田裕也, 村谷直紀, 柳瀬隆, 長浜太郎, 島田敏宏 (11a-H1-6) 2012 年秋季 第 73 回 応用物理学会学術講演会 (愛媛大学) 2012 年 9 月 11 日
- ⑤ Crystal Growth of Doped Organic Semiconductors, T. Shimada, Y. Ikuta, T. Yanase, T. Nagahama (4-P16) Solid State Materials and Devices 2012, Kyoto (京都国際会議場), 2012 年 9 月 25 日
- ⑥ 有機半導体単結晶の育成と応用、島田敏宏 平成 24 年 電気学会全国大会 (広島工業大学) 2012 年 3 月 22 日
- ⑦ Bulk crystal growth of organic semiconductors for thermoelectric applications [B-2-5], Y. Ikuta, Y. Tsuchida, N. Muraya, T. Nagahama and T. Shimada, Solid State Materials and Devices 2011, Nagoya (ウインク愛知), 2011 年 9 月 28 日
- ⑧ フラックス法による銅フタロシアニン結晶の作製 (30a-V-8), 生田裕, 土田裕也, 村谷直紀, 長浜太郎, 島田敏宏, 第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学) 2011 年 8 月 30 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[www.eng.hokudai.ac.jp/lab0/kotai/index.html](http://www.eng.hokudai.ac.jp/lab0/kotai/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

島田 敏宏 (SHIMADA, TOSHIHIRO)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 10262148

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

長浜 太郎 (NAGAHAMA, TARO)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 20357651