

研究終了報告書

「ホウ素を基軸とした pn 精密パターンニング技術の開拓」

研究期間：2021年10月～2024年3月

研究者：田中 直樹

1. 研究のねらい

近年の電子デバイスの低消費電力化により、環境発電による電源供給が求められている。中でも、工場や自動車、身体の熱（特に250℃以下の未利用熱）から電気を生み出す熱電発電は、省エネのみならず、環境問題の面からも注目されている発電技術である。熱電発電素子の多くは、p型とn型半導体を金属や導電ペーストを用いて交互に直列に接続した π 型構造が主流であるが、 π 型構造は、pn繰り返し単位を増やすほどコストの増大やデバイス面積の増加、金属/半導体間の接触抵抗の増加などの問題が挙げられる。従って、これら問題を解決するための新たな熱電変換素子の開発が必要である。

このような背景のもと本研究では、半導体材料にp型領域とn型領域を作り分けるpnパターンニングに着目した。pnパターン材料は、材料間の接触抵抗を最小限に減らした素子であることから、熱電発電素子として応用が可能である。本研究では、半導体材料に適した新規ドーパント合成と精密なドーピング技術を開発し、これらを基に高性能な熱電発電素子の開発を目指してきた。半導体材料として本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)に着目した。SWCNTは、高い電気伝導性や耐久性、加工性に加え、高い理論ゼーベック係数を有することから、優れた熱電発電材料として期待されている。通常SWCNTは、大気酸化によりp型を示すが、ドーピングにより電気伝導度とゼーベック係数を制御することで、高いパワーファクターを有するp型およびn型SWCNTを調製可能である。そのため、大面積に加工できるSWCNT膜に対して精密なpnパターンニングを確立できれば、高性能な熱電発電素子の開発につながると考えた。

本研究では、①SWCNT膜の新規ドーパントの開発と②その精密なドーピング技術の開発、そして③これら技術を基にして、高性能な熱電発電素子の開発をねらいとした。①に関して、電子不足化学種であるホウ素化合物に焦点を当て、ホウ素のルイス酸性と電子受容性を活かした新規ドーパントの合成に取り組んだ。②では、従来のドロップキャストや蒸着に代わる新たなドーピング方法として、光誘起型ドーピング法を開発を行った。③では、②の技術を用いてpnパターンSWCNT膜の作製に取り組み、またこれを用いて熱電発電素子の開発を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではホウ素を基盤としたSWCNTのドーパント開発とpnパターンニング技術の開発に取り組み、高性能な熱電発電素子の作製を目的に研究を行った。その結果、以下の成果を得た。

A) ホウ素化合物を用いたSWCNTの新規n型ドーパントの開発

本研究は、ホウ素化合物とルイス塩基の混合物が、SWCNTのn型ドーパントとして機能する、という発見に端を発している。すなわち、電子受容性を有するホウ素化合物によるp型化と、続くルイス塩基の添加によるn型化といった極性変換を利用したpnパター

ニングが実現できるという仮説を立て、その検証とメカニズム解明、その他刺激からの極性変換を試みた。その中で、SWCNT 膜に対して立体障害の小さいジボランとピリジンとを混合すると、50 日以上の大気安定性を示す n 型 SWCNT が得られることを明らかにした。しかし用いたジボランは、p 型ドーパントとしての機能はなく、p 型から n 型への極性変換は実現することはできなかった。

B) 光誘起型電子ドーピングによる SWCNT の n 型化

精密な pn パターニングに向けて、フォトリソグラフィを参考に、光誘起による SWCNT の n 型化を検証した。研究を進める中で偶然にも、ジメチルベンズイミダゾール酸化体 (DMBI-Ox) を染み込ませた SWCNT 膜 (p 型) に対して光照射を行うと、照射部において n 型化が進行することを明らかにした。しかし n 型部の大気安定性は低く、20 日後には p 型に戻ってしまった。そこで、光塩基発生剤を光誘起型電子ドーパントとして利用したところ、100 日以上 of n 型特性を示す SWCNT 膜が得られた。本手法により得られる pn 界面幅は 10 μm 以下であり、微細な pn パターニングが形成できることを見出した。

C) 光ドーピングによる SWCNT の pn パターニングと熱電発電素子の開発

SWCNT 膜の pn パターニングに向けて、(B) で開発した光誘起型電子ドーピングを利用した。フォトリソグラフィを参考に、マスク加工した SWCNT 膜に対して光照射を行うことで、pn パターン SWCNT 膜の作製に成功した。これを用いて平面型熱電発電素子の開発を行った。

(2) 詳細

研究テーマ A 「ホウ素化合物を用いた SWCNT の新規 n 型ドーパントの開発」

・ピリジン-ホウ素ラジカルによる SWCNT の n 型化

ホウ素化合物による SWCNT の p 型化、続くルイス塩基添加による n 型化といった極性変換を利用した SWCNT の pn パターニングを目指して、2 つのホウ素原子を有するジボランとルイス塩基を用いた SWCNT の n 型化を検討した。本研究では、立体障害の少ないテトラヒドロキシジボラン (B_2OH_4) をホウ素源として採用し、種々のピリジン誘導体を用いて SWCNT の n 型化を目指した (図 1a)。

図 1b,c に B_2OH_4 と種々のピリジン誘導体添加後の SWCNT 膜のゼーベック係数と電気伝導度を示す。シアノ基、フェニル基、カルボン酸基を有するピリジンを用いた場合、SWCNT 膜のゼーベック係数は負となったことから、 B_2OH_4 を用いても n 型ドーピングの進行が明らかになった。中でも 4-フェニルピリジンは、他のピリジンと比べて高い電気伝導度を示したことから、系中で発生するホウ素ラジカルから SWCNT に効果的に電子が注入されていると考えられる。実際に理論計算から、このラジカルの半占軌道 (SOMO) 準位は、他のラジカル種と比べて高いことが明らかになった。さらに得られる n 型 SWCNT 膜は、大気下で 50 日以上安定に n 型特性を保持しており、高い大気安定性を有することがわかった (図 1d)。ドーピング後の SWCNT の表面構造解析を行ったところ、ドーパントの被覆量が他のピリジンを用いたときよりも高く、このことが安定化の要因であると考えられる。

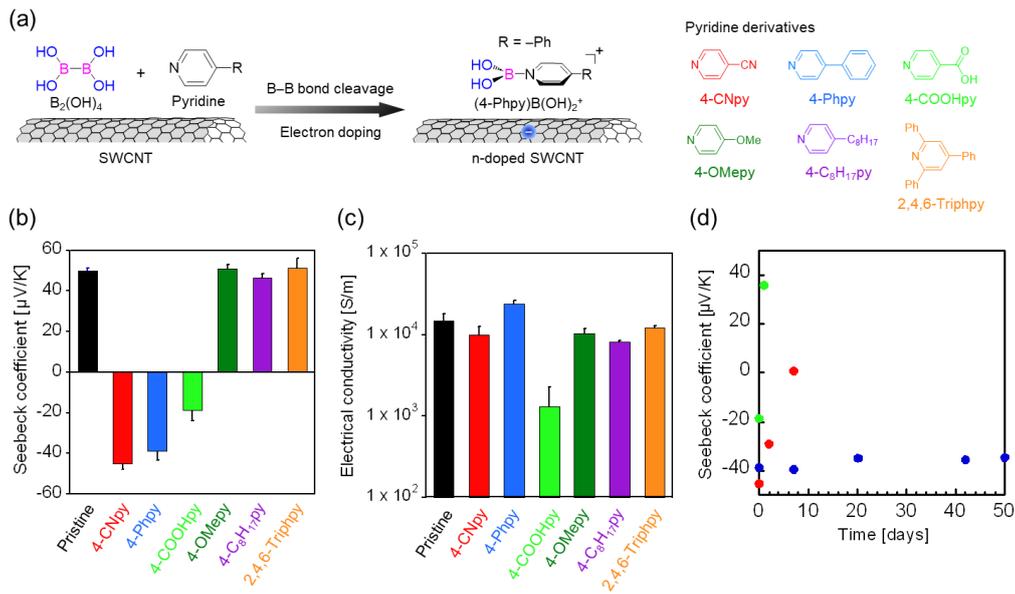


図 1. (a)ジボランとピリジンによる SWCNT の n 型ドーピング. ドープ後の SWCNT 膜の(b)ゼーベック係数、(c)電気伝導度. (d) n 型 SWCNT のゼーベック係数の時間変化.

研究テーマ B 「光誘起型電子ドーピングによる SWCNT の n 型化」

・ジメチルベンズイミダゾール酸化体 (DMBI-Ox) による SWCNT の光誘起型電子ドーピング

SWCNT の pn パターニングは、ドーパント溶液のドロップキャストが最も簡便な方法として知られているが、SWCNT 膜の場合、そのキャピラリ効果に基づく溶液の拡散により、パターニング分解能の低さが問題となる。最近では微細な pn パターン形成に向けて、蒸着法やプラズマ法が報告されているが、n 型 SWCNT の大気安定性の低さや欠陥構造の生成による電気伝導度の低下が問題として残っている。本研究では、フォトリソグラフィを参考に、SWCNT の光誘起型電子ドーピングの開発に着手した。

研究を進める中で偶然にも、ジメチルベンズイミダゾール酸化体 (DMBI-Ox) が SWCNT の光誘起型電子ドーパントとして機能することを発見した。DMBI-Ox を染み込ませた SWCNT 膜 (p 型) に対して光照射を行うと、照射部において SWCNT の n 型化を確認した (図 2a)。照射時間に対するゼーベック係数の変化を追跡すると、光照射後わずか 10 分程度で p 型から n 型に変化することが明らかになった (図 2b)。ラマン分光測定から、光ドープ後の SWCNT に欠陥構造の生成は見られなかったことから、本ドーピングはクリーンであることがわかった (図 2c)。ドープ後の SWCNT 表面のドーパント構造を分析したところ、DMBI-Ox の光閉環反応が進行し、脱離した水酸化物イオン (OH⁻) が SWCNT の n 型ドーパントとして作用することが明らかになった。しかし DMBI-Ox の熱安定性は低く、高温下では光照射無しでも n 型化が進行した。また照射部の n 型安定性を評価したところ、20 日後には p 型に戻ってしまい、さらなる大気安定性の向上が必要であることがわかった (図 2d)。

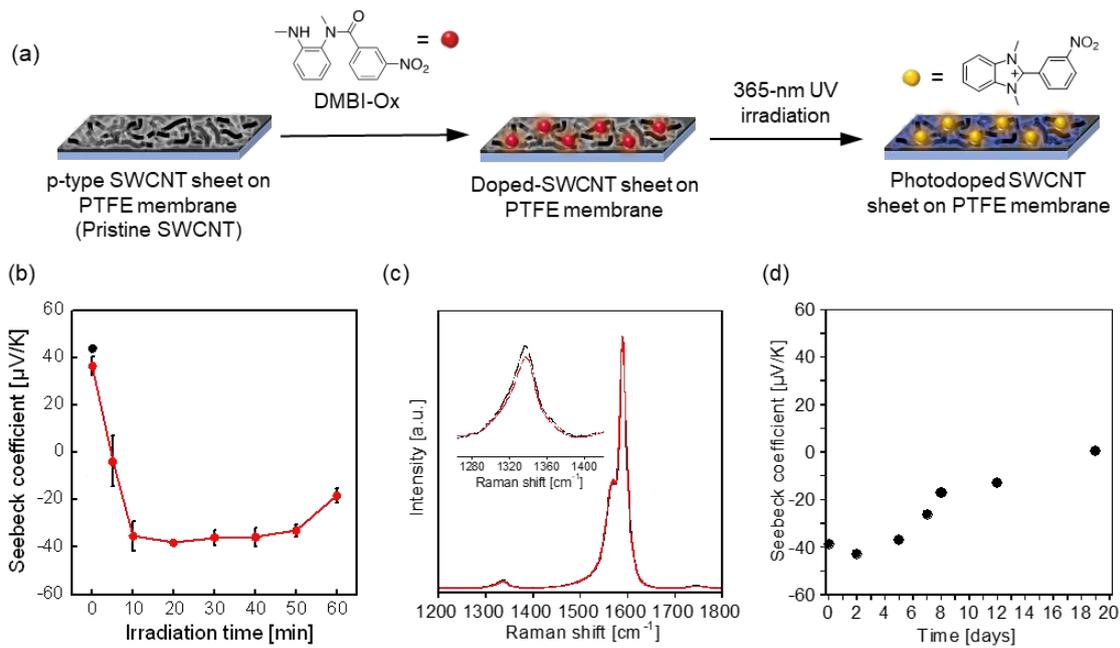


図 2. (a)DMBI-Ox による SWCNT の光誘起型電子ドーピング. (b)DMBI-Ox を染み込ませた SWCNT 膜のゼーベック係数の光照射時間依存性. 黒点は、pristine-SWCNT 膜. (c)光照射前 (黒線)と光照射後 (赤線)のラマンスpektral. (d)光ドーピング後の大気安定性評価.

・光塩基発生剤(PBG)による SWCNT の光誘起型電子ドーピング

前述のドーピングで得られる n 型 SWCNT は、大気安定性が低く、また pn 界面幅に関する知見が得られていないため、光誘起型電子ドーピングの優位性を示せていなかった。そこで本研究では新たな光誘起型電子ドーパントとして、光塩基発生剤(PBG)を採用した(図 3a)。PBG1 は光照射により、脱炭酸によるキサンテン誘導体と二環性グアニジン型有機塩基(TBD)を生成する。すでに TBD は SWCNT の n 型ドーパントとして機能し、高い安定性を有する n 型 SWCNT が得られることが報告されている。

実際に PBG1 を染み込ませた SWCNT 膜(p 型)に対して光照射を行うと、そのゼーベック係数は正から負に変化し、SWCNT の n 型化が進行することが明らかになった(図 3b)。また光照射無しで 100 °C の高温下に静置しても n 型化が進行しなかったことから、PBG1 は DMBI-Ox よりも高い安定性を有しており、光選択的にドーピングが進行することを見出した。この高い安定性はドーピング後も保持しており、得られる n 型 SWCNT 膜は、大気下で 100 日以上安定に n 型特性を有していることがわかった(図 3c)。光ドーピングの優位性を示すため、pn 界面幅の評価を表面電位顕微鏡により測定したところ、その pn 界面幅は 10 μm 以下であった。このことは、本手法が微細な pn パターン SWCNT を提供できる優れた工学的手法であることを示している(図 3d)。

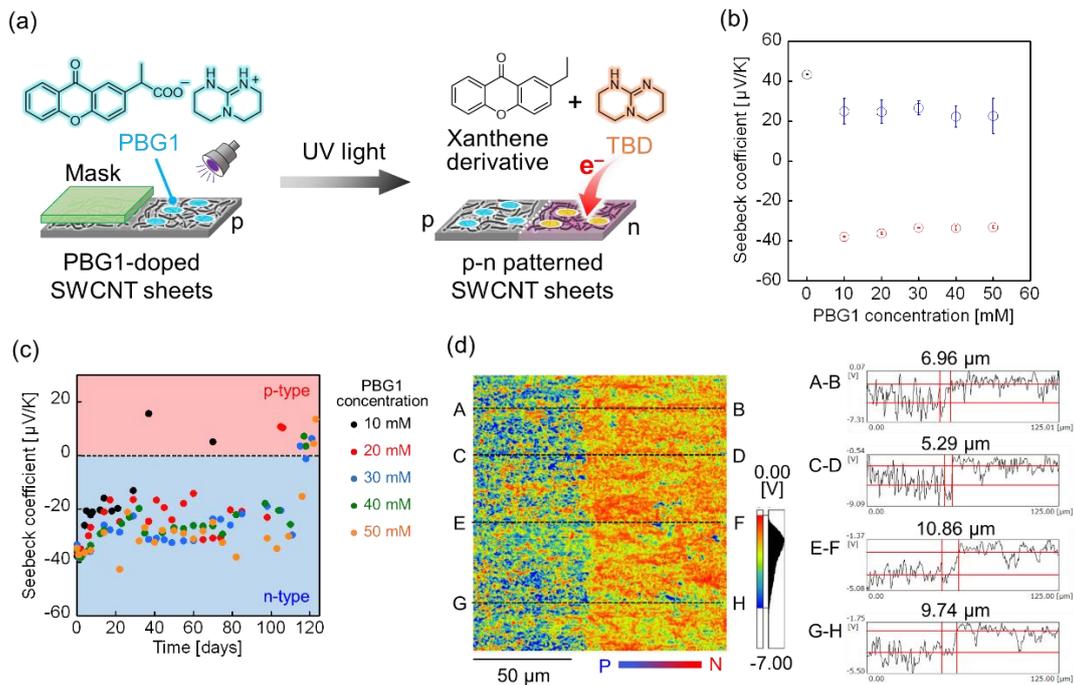


図 3. (a)PBG1 による SWCNT の光誘起型電子ドーピング. (b)各濃度における PBG1 含浸後の SWCNT 膜のゼーベック係数 (光照射前: 青、光照射後: 赤、黒は pristine-SWCNT). (c)光ドーピング後の大気安定性評価. (d) 表面電位顕微鏡における SWCNT の pn 界面幅の評価.

研究テーマ C 「光ドーピングによる SWCNT の pn パターニングと熱電発電素子の開発」

(B)で開発した PBG による SWCNT の光誘起型電子ドーピングを利用して、pn パターン SWCNT 膜を作製した(図 4a)。フォトマスクを用いて pn 数 1, 2, 4, 6 パターンの SWCNT 膜を作製し、断熱材と熱伝導層を取り付けることで、平面型熱電発電素子を作製した(図 4b)。これら熱起電力は温度差 30 °Cにおいて、1.03、2.13、3.34、3.45 mV となり、pn 数 6 のとき最大となった。またその出力は 5.65 nW を示した。この出力はデバイスを動作するには不十分であるが、本手法が SWCNT の pn パターニング素子作製において有用であると位置づけた。

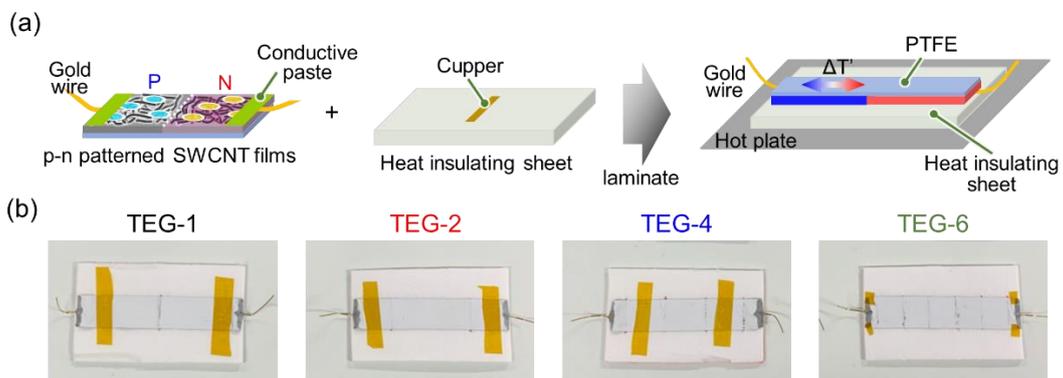


図 4. (a)pn パターン SWCNT 膜を用いた平面型熱電発電素子の作製. (b)作製した熱電発電素子の写真.

3. 今後の展開

これまでの研究から、SWCNT 膜厚に合わせた pn パターニング法を確立することができた。今後はデバイス用途に合わせて、パターニング法を選択することができると考えている。例えば、熱センサーとして利用するのであれば、SWCNT 薄膜に対して pn パターン数を容易に増やせる光ドーピングを選択すればよい。一方で独立電源として利用するのであれば、電気伝導度の高い(膜厚が大きい)SWCNT を利用する必要があり、そのためにはスプレー法やインクジェット法を利用することが望ましい。すなわち本研究を通じて、SWCNT デバイス作製におけるドーピングプロセスは確立したといえる。しかしこれまで得られた SWCNT 熱電発電素子の性能は未だ低い水準である。

SWCNT 熱電発電素子性能向上に向けた次なるステージとして、SWCNT 素子に対して「高い温度差を与えるための熱制御技術」の開発が必要であると考えている。この課題解決のアプローチとして、①SWCNT バルク内の熱制御技術の開発と、②熱電発電素子構造の最適化が求められる。①については、CNT の配向制御や他材料との複合化など、化学的なアプローチから解決を目指す。一方で②については、素子内部の熱流シミュレーションに基づいた素子構造の最適化をねらう。これら課題を解決するためには、他の研究者との協力が不可欠であり、本領域で培ったネットワークを発揮して、実用に適したデバイス開発につながる研究へと展開していきたい。

4. 自己評価

研究当初は、ホウ素化合物による SWCNT の pn 制御の実現を目標としていたが、結果的にホウ素を用いた n 型ドーパントの開発に留まってしまった。しかし本ドーピングは、ホウ素のユニークな反応性に基づくものであり、ホウ素化学および炭素化学において、学術的に新たな知見を与えることができた(研究テーマ A)。またこのドーパント研究の過程で、従来のドーピング方法とは異なる光誘起型電子ドーピングを偶然に発見し、これを用いて新たな pn パターニング技術を提供することができた(研究テーマ B)。本手法はすでに特許出願を完了しており、また本研究について発表した第 55 回秋季応用物理学会では、講演奨励賞を受賞することができた。さらに本領域内の研究者との共同研究を締結し、SWCNT 熱電発電デバイスのさらなる機能化につながる研究展開へと結びつけられた。このことは、本研究成果が社会的に大きな波及効果を生み出した結果といえる。

ドーピングプロセスを確立した一方で、デバイス開発まで目を向けると、理想とは遠い結果となったことは悔いが残る。結局のところ、本手法を用いて熱電発電素子を作製しても、性能面や安定面に関して問題が残っている。今後も引き続き、本領域が掲げる「強靱化」をキーワードとして、実用性の高い SWCNT デバイスの開発に取り組みたい。

5. 主な研究成果リスト

- (1) 代表的な論文(原著論文)発表
- (2) 研究期間累積件数: 4件

1. N. Tanaka, A. Hamasuna, I. Yamaguchi, K. Kato, T. Fujigaya, “Pyridine-mediated B-B bond cleavage of tetrahydroxydiboron to synthesize n-doped SWCNTs with long-term air stability”, *Scientific Reports* **2023**, *13*, 21926.

ジボロン酸エステルとピリジンを混合することで発生するホウ素ラジカルは、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の n 型ドーパントとして機能するが、その n 型 SWCNT は、わずか数日で p 型に戻ってしまう。本研究では、テトラヒドロキシジボランと 4-フェニルピリジンを用いて n 型化した SWCNT が、50 日以上の大気安定性を有することを見出した。表面分析の結果から、ドーパントの高い電子供与能と、これに基づくドーパントの被覆量の増加が、安定性の向上に繋がったことを明らかにした。

2. N. Tanaka, M. Yamamoto, I. Yamaguchi, A. Hamasuna, E. Honjo, T. Fujigaya, “Photolithographic p-n patterning of single-walled carbon nanotube sheets using photobase generators” *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 23278–23287.

1 枚の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)膜に p 型領域と n 型領域を形成(pn パターニング)したジョイントフリーの熱電発電素子(TEG)が、接触抵抗を抑えた素子構造として注目されている。これまで光照射による SWCNT の n 型化を利用したパターニング法が報告されていたが、n 型部の大気安定性の低さが課題であった。本研究では、光塩基発生剤を光誘起ドーパントとして用いることで、100 日以上大気安定な n 型 SWCNT が得られることを明らかにし、これを用いて平面型熱電発電素子の開発に成功した。

3. N. Tanaka, T. Ishii, I. Yamaguchi, A. Hamasuna, T. Fujigaya, “Photoinduced electron doping of single-walled carbon nanotubes based on carboxamide photochemical reactions” *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 6909–6917.

p 型領域と n 型領域を有する単層カーボンナノチューブ膜は、様々な電子デバイスへの応用が期待できる。従来の pn パターニング法として、ドーパントのドロップキャストや真空蒸着などが報告されているが、精密かつ構造欠陥の少ないドーピング法はこれまで無かった。本研究では、ジメチルベンズイミダゾール酸化体(DMBI-Ox)を染み込ませた SWCNT 膜に対して光照射することで、DMBI-Ox の光閉環反応に基づく SWCNT の n 型化が進行することを明らかにし、光誘起電子ドーピングという新手法を発見した。

(3)特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	藤ヶ谷剛彦、田中直樹
	発 明 の 名 称	光誘起電子ドーピング剤、交互パターンとその製造方法および熱電変換素子
	出 願 人	国立大学法人九州大学
	出 願 日	2022 年 6 月 16 日
	出 願 番 号	2022-097084
	概 要	本発明では、特定のアミド化合物を光誘起電子ドーピング剤として用いることにより、このアミド化合物が原材料に付着した状態で光照射されると、原材料に電子を供与でき、簡便に高解像度の交互パタ

ーを形成できることを見出した。

(4) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 2023年9月19-23日 第84回応用物理学会秋季学術講演会(@熊本城ホール)
発表題目: 光塩基発生剤による単層カーボンナノチューブの光誘起型電子ドーピング
2. 2023年7月18-21日 The 13th SPSJ International Polymer Conference(@札幌コンベンションセンター)
発表題目: Photolithographic PN-patterning of single-walled carbon nanotubes by photoinduced electron doping
3. 2022年9月5-7日 第71回高分子討論会(@北海道大学)
発表題目: ホウ素の特性を生かした単層カーボンナノチューブのキャリアドーピングとその熱電特性

招待講演

4. 2023年10月5-7日 2023 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam(@九州大学 I²CNER ホール)
Title: Photochemical doping of single-walled carbon nanotube sheets by photoinduced electron transfer

受賞

5. 第55回(2023年秋季)応用物理学会講演奨励賞