

2024年5月21日

東京大学

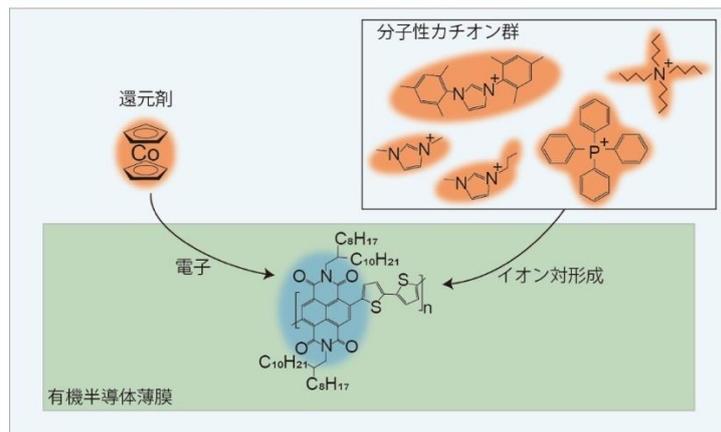
科学技術振興機構 (JST)

有機半導体の電子ドーピングを飛躍的に安定化

——大気下における寿命を 100 倍向上——

発表のポイント

- ◆還元剤と分子性カチオンが協奏的に作用する有機半導体の電子ドーピング（添加）技術を開発しました。
- ◆本手法により様々な分子性カチオンの導入が可能になり、大気下におけるドーピング状態の寿命を 100 倍程度も向上させる材料を発見しました。
- ◆これまで安定性に懸念のあった電子ドーピングを様々な光・電子デバイスにおいて活用する取り組みが進展すると期待されます。



開発した電子ドーピング手法。

還元剤からの電子とともに、様々な分子性カチオンを導入する。

概要

東京大学大学院新領域創成科学研究科、物質・材料研究機構 (NIMS)、ジョージア工科大学、コロラド大学ボルダー校からなる国際共同研究グループは、還元剤と分子性カチオン（注 1）が協奏的に作用する独自の電子ドーピング（注 2）技術を開発しました。これにより、電子と様々な分子性カチオンを有機半導体（注 3）に導入することが可能になり、安定性が非常に高いドーピングを実現しました。さらに、導入する分子性カチオンを自在に探索できるようになったことで、ドーピング状態の寿命を従来の手法より 100 倍程度向上させる材料を発見しました。

本手法によりドーピングの安定性が飛躍的に向上したことで、電子ドーピングのデバイス活用が容易になります。今後、有機半導体を用いた低コスト、フレキシブルな光・電子機能デバイスの高性能化の取り組みが加速すると期待できます。

本研究結果は、国際科学雑誌「Communications Materials」2024年5月21日版に掲載されます。

発表内容

有機半導体はインクジェットなどの低コスト印刷によって、フレキシブルなセンサー、電子回路、太陽電池などの光・電子デバイスを製造できる次世代のエレクトロニクス材料として注目されています。高度なデバイスの作製には、半導体に負電荷である電子を導入する n 型、正電荷であるホールを導入する p 型のドーピング制御が求められます。しかしながら、有機半導体のドーピング、特に電子ドーピングでは安定性が低いことが課題でした。本研究グループは、これまでにイオン交換を用いた p 型ホールドーピングの安定化を報告していますが (Y. Yamashita, et al., Nature 2019、プレスリリース)、このアプローチが電子ドーピングに有効であるかは不明瞭でした。

今回、還元剤と分子性カチオンが協奏的に作用する独自の電子ドーピング手法の開発に成功しました (図 1a)。

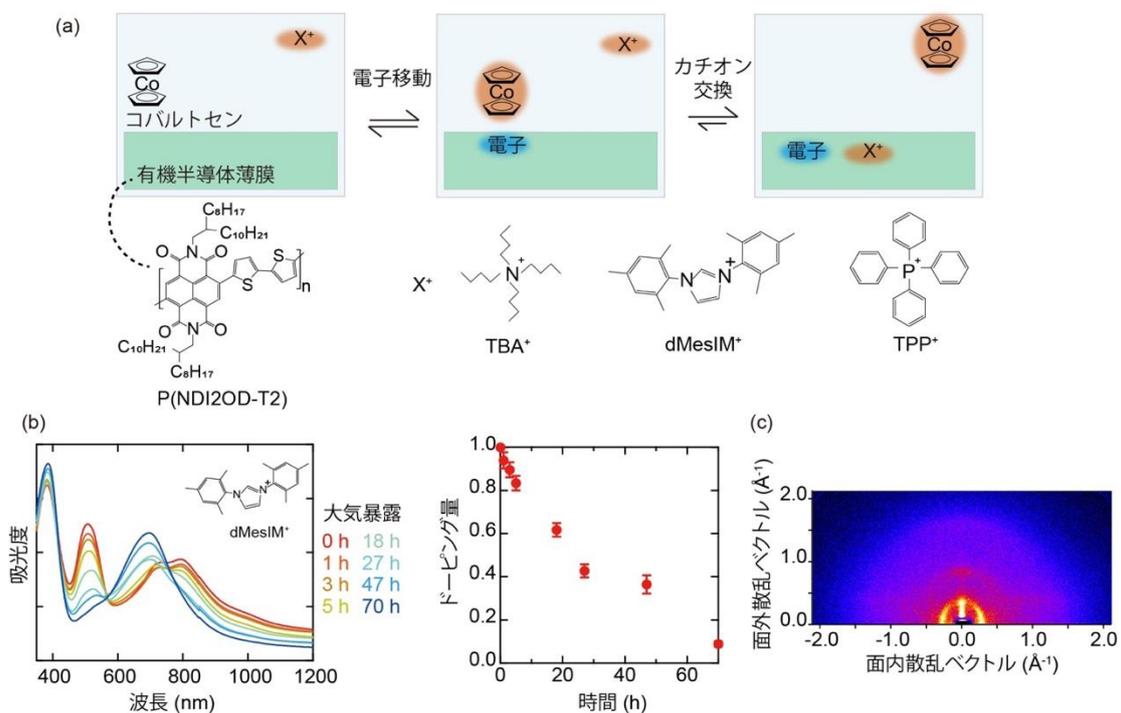


図 1. 開発した安定性に優れた電子ドーピング手法

- (a) 開発した有機半導体の n 型ドーピング手法の模式図、および、用いた有機半導体、コバルトセン、様々な分子性カチオンの分子構造。コバルトセンから有機半導体へ電子が移動し、これにより生じたコバルトセン由来のカチオンは他の分子性カチオン X+ に交換される。
- (b) ドーピングによる光吸収の変化が大気下 20 °C・湿度 80 %においてどの程度保持されるかを検証した。従来手法よりも dMesIM+を導入した場合には 100 倍程度も寿命が長くなった。
- (c) dMesIM+を導入した薄膜における X 線散乱像。

従来の手法では、還元剤であるコバルトセンなどを有機半導体薄膜に導入することで電子ドーピングします。しかしながら、材料の不安定性に由来してコバルトセンの場合には大気下では 1 分程度で失活してしまいます。今回開発した手法では還元剤として作用するコバルトセンに加えて、安定な分子性カチオンを含む塩を溶かした溶液を用いてドーピング処理を行いました。有機半導体としては π 共役 (注 4) を有する高分子を用いました。本手法では、まず、コバルトセンから有機半導体に電子が移動する還元反応が生じ、負に帯電した有機半導体とコバル

トセンに由来するカチオンがイオン対を形成します。続いて、コバルトセン由来のカチオンは添加した他の安定な分子性カチオンに自発的に交換されます。これにより、安定な分子性カチオンを有機半導体薄膜に導入する電子ドーピングを実現しました。

本手法により多様な分子性カチオンを導入することが可能になり、この特徴を活かしてドーピング状態の安定性を向上させる材料を探索しました。その結果、安定性を著しく向上させる分子性カチオン **dMesIM⁺**を発見しました。ドーピングされた薄膜の光吸収を大気下で繰り返し測定したところ、従来の手法よりもドーピング状態の寿命が 100 倍程度も長くなることが分かりました (図 1b)。この長い寿命は **dMesIM⁺**が安定な分子性カチオンであることに加え、失活を促進する水が **dMesIM⁺**を導入した薄膜には吸着しにくいことに由来すると考えられます。この要因には、**dMesIM⁺**が疎水性の高い分子であること、**dMesIM⁺**を導入した薄膜が X 線散乱測定 (図 1c、注 5) から示される特徴的なパッキング構造 (注 6) を有することが寄与していると考えられます。

本手法によって、n 型電子ドーピング状態を著しく安定化させる分子性カチオンを簡単に探索、活用できるようになりました。ドーピングされた薄膜では仕事関数 (注 7) が 3.9 eV 程度と小さいことも分かっています。このことは、本手法が強力なドーピングであり、多くの有機半導体に適用可能であることを示しています。今後、本手法による高性能な有機半導体デバイスの開発が進展すると期待できます。

○関連情報：

プレスリリース「イオンで電子を制御して金属性プラスチックを実現 — 世界初、半導体プラスチック材料でイオン交換現象を発見 —」(2019/8/29)

<https://www.k.u-tokyo.ac.jp/information/category/press/8187.html>

発表者・研究者等情報

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

竹谷 純一 教授

物質・材料研究機構 (NIMS) ナノアーキテクトニクス材料研究センター (MANA)

NIMS 招聘研究員 (クロスアポイントメント)

渡邊 峻一郎 准教授

物質・材料研究機構 (NIMS) ナノアーキテクトニクス材料研究センター (MANA)

山下 侑 主任研究員

兼：東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 客員連携研究員

論文情報

雑誌名：Communications Materials

題名：N-type molecular doping of a semicrystalline conjugated polymer through cation exchange

著者名：Yu Yamashita*, Shinya Kohno, Elena Longhi, Samik Jhulki, Shohei Kumagai, Stephen Barlow, Seth Marder, Jun Takeya, Shun Watanabe*

DOI: 10.1038/s43246-024-00507-2

URL: <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00507-2>

研究助成

本研究の日本における取り組みは、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「未踏探索空間における革新的物質の開発（課題番号：JPMJCR2103）」ならびに日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（課題番号：22H02160）の一環として行われました。

用語解説

（注1）分子性カチオン：

正電荷を持つカチオンとして振る舞う分子材料。電気化学、バッテリーなどの研究においても多様な分子構造を有する分子性カチオンが開発されている。

（注2）ドーピング：

半導体中の伝導性を担う電子やホールを制御するためのプロセス。有機半導体の場合には、酸化還元試薬との電子移動反応を生じる化学ドーピングとして実施されている。

（注3）有機半導体：

半導体としての機能を持つ軽量、柔軟な有機分子材料。インク状態にすることでインクジェットなどの低コスト印刷プロセスを用いて製膜可能な特徴がある。

（注4） π 共役：

単結合と二重結合が交互に連なった構造に見られる、非局在化した電子が存在する状態。例として、ベンゼンも π 共役を有する分子に該当する。電気が流れる有機分子を実現するには π 共役構造がよく用いられる。

（注5）X線散乱測定：

薄膜における周期的な構造を明らかにするために、薄膜に照射されたX線がどのように散乱されるかを測定する手法。面内方向および面外方向、それぞれにおける特徴的な分子のパッキング構造などを明らかにすることができる。

（注6）パッキング構造：

薄膜中などにおいて、分子がどのように周囲の分子と重なり合うかを示す。例として、 π 共役構造の平面的な部位どうしが積み重なった構造がよく見られる。電気の流しやすさ、水やガスなどの吸着しやすさなど、薄膜の様々な特性に影響を与える。

（注7）仕事関数：

物質の表面から1個の電子を取り出すために必要な最小エネルギー。光・電子デバイスにおける電子移動を制御する上で重要なパラメータとなる。

問合せ先

(研究内容については発表者にお問合せください)

東京大学大学院新領域創成科学研究科

准教授 渡邊 峻一郎 (わたなべ しゅんいちろう)

Tel : 04-7136-3787 E-mail : swatanabe[at]edu.k.u-tokyo.ac.jp

物質・材料研究機構 (NIMS)

主任研究員 山下 侑 (やました ゆう)

Tel : 029-860-4412 E-mail : YAMASHITA.Yu[at]nims.go.jp

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室

Tel : 04-7136-5450 E-mail : press[at]k.u-tokyo.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 E-mail : jstkoho[at]jst.go.jp

<JST 事業に関するお問合せ>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔 (あんどう ゆうすけ)

Tel : 03-3512-3531 E-mail : crest[at]jst.go.jp