

微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出  
2021 年度採択研究代表者

2021 年度 年次報告書
------------------

岡本 敏宏

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
准教授

バンド伝導性有機半導体を用いたハイブリッド型環境発電素子の開発

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、有機半導体・有機導電体・デバイスに関係する材料科学と周辺の科学技術を基盤として、有機材料の熱電および光電特性のさらなる向上を目標とする。低分子半導体は高移動度化に、高分子半導体は高移動度化に加えて、高キャリア密度化のためのドーパント開発に取り組んだ。また、得られた半導体群の電子状態を理解すべく、系統的に理論計算を実施した。さらに、塗布可能な有機材料の特性をいかしたフィルム状の縦型熱電変換のデモンストレーションを目的とし、塗布プロセスによる厚膜化も検討した。

これまでは有機半導体のキャリア輸送はフロンティア軌道間の相互作用だけで理解されていた。しかし、本研究で、p型低分子半導体において、最高被占軌道(HOMO)と第二HOMOや第三HOMOが混成してバンドを形成することにより、高い正孔輸送能を示すことを明らかになった。また、バンド計算理論の拡張と物性解析を行い、軌道混成で有効質量を低減する微視的条件などを明らかにした。

高分子半導体については、 $\pi$ 電子を主鎖に沿って高度に非局在化することにより、主鎖内の電荷輸送性を高め、高移動度化に成功した。また、理論計算による移動度の評価から、モノマーユニットの違いが高分子主鎖内の有効質量に及ぼす影響を明らかにし、分子設計の指針につながる知見を得た。

高キャリア密度化のためのドーパントについては、結晶性を維持あるいは向上できる大気下で優れた安定性を示すpドーパントの開発に成功した。有機半導体に対するn型ドーピングは大気に対する不安定性のため開発が遅れていたが、超分子ドーピングにより大気下で優れた導電性を有するn型有機薄膜の開発に成功した。

塗布プロセスによる厚膜化について、高結晶性高分子半導体を利用した素子作製手法を検討した。フィルムデバイスの厚み方向に熱勾配を作るために厚膜化を検討し、塗布プロセスにより約2  $\mu\text{m}$ 厚の高分子膜を短時間で成膜することに成功した。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 岡本グループ

- ① 研究代表者: 岡本 敏宏 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授)
- ② 研究項目
  - ・マルチオービット伝導性低分子有機半導体の開発
  - ・バンド伝導性低分子n型有機半導体の開発
  - ・高性能pドーパントの開発
  - ・高結晶性高分子半導体のドーピングと熱電変換性能評価
  - ・縦型熱電変換素子の作製検討

### (2) 尾坂グループ

- ① 主たる共同研究者: 尾坂 格 (広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・高結晶性 n 型高分子半導体の設計・合成・薄膜構造制御
  - ・光電変換素子の作製と性能評価

### (3) 野々口グループ

- ① 主たる共同研究者: 野々口 斐之 (京都工芸繊維大学材料化学系 講師)
- ② 研究項目
  - ・ドーパント開発 (おもにn型半導体向け)
  - ・高分子半導体向け超分子ドーピングの開発

### (4) 小林グループ

- ① 主たる共同研究者: 小林伸彦 (筑波大学数理物質系 教授)
- ② 研究項目
  - ・低分子半導体・熱電材料の電荷輸送・熱輸送・熱電変換の理論計算

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) C. P. Yu, S. Kumagai, T. Kushida, M. Mitani, C. Mitsui, H. Ishii, J. Takeya, T. Okamoto\*, “Mixed-Orbital Charge Transport in N-Shaped Benzene- and Pyrazine-Fused Organic Semiconductors”, Journal of the American Chemical Society, accepted. (プレスリリース予定)
- 2) C. P. Yu, N. Kojima, S. Kumagai, T. Kurosawa, H. Ishii, G. Watanabe, J. Takeya, and T. Okamoto\*, “Approaching isotropic charge transport of n-type organic semiconductors with bulky substituents”, Communications Chemistry, vol.4, pp155, 2021. (プレスリリース)
- 3) T. Kurosawa\*, T. Okamoto\*, Y. Yamashita, S. Kumagai, S. Watanabe, and J. Takeya, “Strong and Atmospherically Stable Dicationic Oxidative Dopant”, Advanced Science, vol.8,

pp2102998, 2021.

- 4) T. Mikie, M. Hayakawa, K. Okamoto, K. Iguchi, S. Yashiro, T. Koganezawa, M. Sumiya, H. Ishii, S. Yamaguchi, A. Fukazawa\*, I. Osaka\*, “Extended  $\pi$ -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport”, *Chemistry of Materials*, vol. 33, pp.8183–8193, 2021.
- 5) T. Mikie, K. Okamoto, Y. Iwasaki, T. Koganezawa, M. Sumiya, T. Okamoto, I. Osaka\*, “Naphthobispyrazine Bisimide: A Strong Acceptor Unit for Conjugated Polymers Enabling Highly Coplanar Backbone, Short  $\pi-\pi$  Stacking, and High Electron Transport”, *Chemistry of Materials*, vol. 34, pp.2717–2729, 2022.