

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

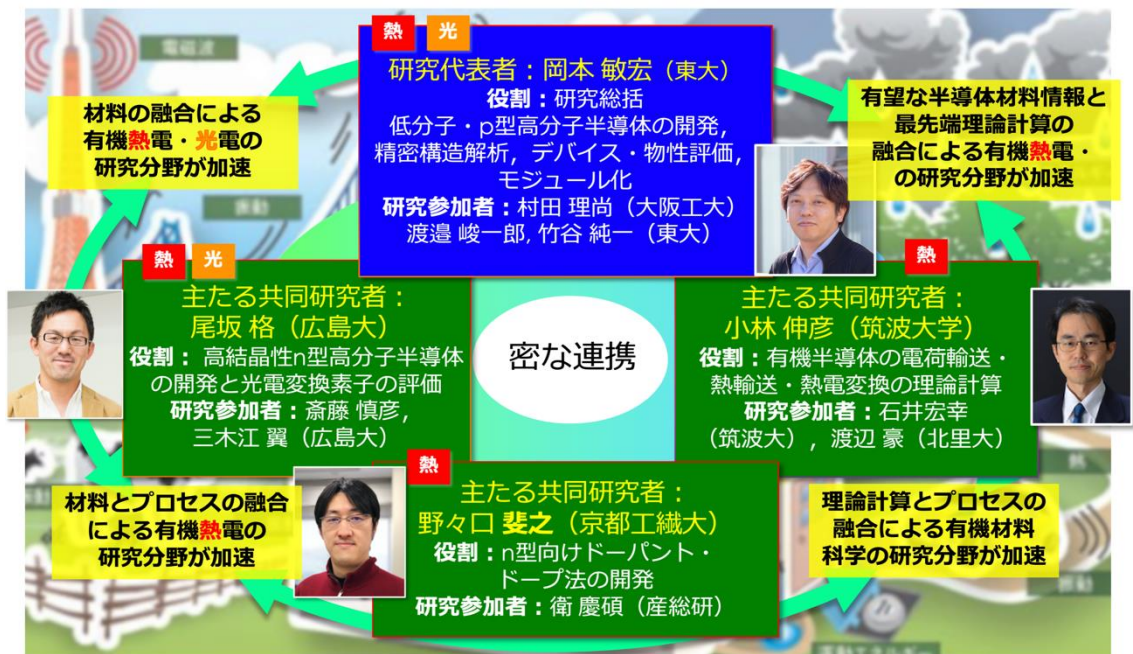
研究期間 2021年4月～2023年3月

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)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、研究代表者・岡本が前半フェーズのさきがけ研究において明らかにした有機半導体・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、有機熱電材料の熱電特性の向上に取り組んだ。岡本グループでは、低分子半導体は「高移動度化」に注力し、引き続き、有機熱電の材料科学に関する研究を中心に行った。低分子半導体については、小林グループの協力のもと、移動度低下の主要因である分子間振動の抑制やマルチオービット伝導を指向した分子設計、集合体構造情報に基づいた伝導計算などによる材料スクリーニングを行った。続く、各種単結晶化プロセスの最適化、各種実素子の作製および特性評価を通じて、単結晶有機半導体の熱電材料としてのポテンシャルを探索した。また、岡本が前半フェーズで取り組んだ高結晶性 p 型高分子半導体の知見をいかし、尾坂グループの協力のもと、n 型高分子半導体の開発を行った。高分子半導体については、高移動度化と高キャリア密度化のために、新規高分子半導体の開発、高分子の精製やプロセスによる高結晶化、高分子半導体の分子構造の最適化、岡本グループや野々口グループが開発したドーパントを用い、高分子半導体のためのドーパントの最適化とドーピング法の開発などを行い、パワーファクター (PF) の最大化を図った。高分子半導体の分子構造の最適化に関しては、小林グループの協力のもと、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、パワーファクター (PF) の最大化を実現した。加えて、岡本が実用的な有機半導体の開発研究で培ったノウハウを用い、有機材料の特長をいかした実用的な材料開発、塗布プロセスによる厚膜化・高集積化に取り組んだ。さらに、尾坂グループの協力のもと、得られる低分子および高分子半導体を用いた光電変換についても研究を展開し、熱電と光電変換素子が搭載された有機ハイブリッド型環境発電素子の開発を行った。



(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. マルチオービット伝導に立脚した高性能 p 型有機半導体の開発 (岡本・小林グループの共同研究成果)

概要:

N 字型パイ電子系骨格を持つ p 型有機半導体において、従来の考えを覆す、複数の分子軌道が伝導に寄与するマルチオービット伝導性を見出した。このシステムの発展系として、N 字型およびジグザグ型骨格を持つ新規有機半導体を開発し、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高移動度を観測した。バンド計算よりマルチオービット伝導の顕著な寄与が支持され、今後、マルチオービット伝導性を指針とした高性能有機半導体の開発への展開が期待される。

2. 高い「主鎖内」電荷輸送性を持つ高分子半導体の開発 (尾坂・小林グループの共同研究成果)

概要:

尾坂グループにおいてキノイド型構造を有する高分子半導体を開発したところ、 $2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の非常に高い電荷移動度を示した。小林グループにて第一原理計算により高分子主鎖のバンド構造を計算したところ、従来の高分子半導体に比べて顕著に小さい有効質量を有することが明らかとなった。これらの結果から、電荷となる π 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」の電荷輸送性が高まり、移動度が向上することが分かった。

3. 有機半導体への電子ドーピング法を開発 (野々口グループの成果)

概要:

超分子錯体を用いることにより電子ドーピングされた有機半導体フィルムを開発し、これが大気下で良好な導電性をもつことを見出した。従来、電子ドーピング (n 型) 有機半導体は大気中で不安定とされ、そのドーパント開発が正孔ドーピング材料に比べて大きく遅れていた。今回開発したドーピング法はさまざまな n 型有機半導体に適用できるポテンシャルを有しており、本研究は実用レベルの n 型有機エレクトロニクス of 端緒を開くものと考えられる。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 高結晶性高分子半導体の厚膜塗布技術

概要:

一般に高結晶性高分子半導体はあまり溶解性が不高いため、厚膜の成膜は容易でないが、熱電変換素子や導電性高分子配線など様々な用途がある。本研究では加熱した高濃度溶液をブレードコーティングすることで約 $2 \mu\text{m}$ 厚の高分子膜作製に成功した。このコーティング法を用いると、一定の配向性も誘起できる。原理上、スリットコーターなどを用いると大面積化も可能であり、様々な応用を実現する革新的塗布技術である。

2. 高分子半導体厚膜のバルクドーピングとパターンニング

概要:

$2 \mu\text{m}$ 以上の厚膜であっても、ドーパント溶液への浸漬により高分子半導体を容易にバルクドーピングできることがわかった。さらに、フォトレジストでマスクすることで浸漬法によるドーピングを阻害することができたため、フォトリソグラフィ技術の応用により、ドーピング領域のパターンニングが可能となったことを見出した。この技術により、 π レッグ型熱電変換素子など次世代デバイスへの応用が期待される。

3. フィルム状縦型 π レッグ熱電変換素子の作製動作実証

概要:

高分子半導体の厚膜塗布技術とドーピングパターンニング技術を併用することで、縦型 π レッグ熱電変換素子の集積化に成功し、厚み約 15 μm のフィルムデバイスの作製プロセスを提示した。原理検証段階ではあるが、実際に発電可能なことを確認することができたため、本技術を基盤技術として新規熱電変換モジュールの開発が劇的に進展することが期待される。

< 代表的な論文 >

1. Craig P. Yu, Shohei Kumagai, Tomokatsu Kushida, Masato Mitani, Chikahiko Mitsui, Hiroyuki Ishii, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto*, “Mixed-Orbital Charge Transport in N-Shaped Benzene- and Pyrazine-Fused Organic Semiconductors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 11159–11167 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c01357.

概要:

N 字型パイ電子系骨格を持つ C₁₀-DNBDT-NW において、詳細なバンド計算により、複数の分子軌道が正孔輸送に寄与するマルチオービット伝導性を見出した。これに基づき、ピラジン環を中心に持つ新規 N 字型パイ電子系 BNTP 骨格を開発し、その誘導体である C₁₀Ph-BNTP が、より顕著なマルチオービット伝導性を有することが推定された。実際、デバイス評価により約 10 cm²/Vs の高移動度が観測され、マルチオービット伝導の寄与が示された。

2. T. Mikie, M. Hayakawa, K. Okamoto, K. Iguchi, S. Yashiro, T. Koganezawa, M. Sumiya, H. Ishii, S. Yamaguchi, A. Fukazawa*, I. Osaka*, “Extended π -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport”, *Chem. Mater.*, **33**, 8183–8193 (2021).

概要:

尾坂グループにおいてキノイド型構造を有する高分子半導体を開発したところ、2.5 cm²/Vs の非常に高い電荷移動度を示した。小林グループにて第一原理計算により高分子主鎖のバンド構造を計算したところ、従来の高分子半導体に比べて顕著に小さい有効質量を有することが明らかとなった。これらの結果から、電荷となる π 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」の電荷輸送性が高まり、移動度が向上することがわかった。

3. H. Sato, S. A. A. Rahman, Y. Yamada, H. Ishii*, H. Yoshida*, “Conduction band structure of high-mobility organic semiconductors and partially dressed polaron formation”, *Nat. Mater.*, **21**, 910–916 (2022).

概要:

有機半導体の伝導物性は、柔らかい結晶の音響フォノンが電子を強く散乱するために移動度が低くなると考えられてきた。しかし、この描像では正孔に比べて電子の移動度が一桁も小さい理由を説明できない。本研究では、最先端の逆光電子分光を用いて世界で初めて有機半導体の伝導バンドの測定に成功した。さらに解析を進めた結果、低周波数の分子内振動が電子の動きに追従できずに不完全なポーラロンを生成し、これが正孔と電子に移動度の差を生むことを明らかにした。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 東京大学グループ

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)

研究項目

- ・低分子半導体を用いた有機熱電材料の学理の解明と探索
- ・p型高分子半導体の設計・合成・物性評価・精密構造解析
- ・低分子・高分子半導体の移動度評価とドーピング後の伝導度評価、安定性・信頼性評価
- ・低分子・高分子半導体の物性評価およびデバイス化
- ・有機ハイブリッド型環境発電素子の試作

② 広島大学グループ

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)

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 京都工芸繊維大学グループ

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)

研究項目

- ・ドーパント開発 (主として n 型半導体向け)
- ・高分子半導体向け超分子ドーピング法の開発
- ・バルク材料の熱電評価

④ 筑波大学グループ

主たる共同研究者: 小林 伸彦(筑波大学数理物質系 教授)

研究項目

- ・有機半導体・導電体の電荷輸送・熱輸送・熱電変換に関する理論計算

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

① 東京大学グループ

バンド伝導性有機半導体材料の研究において、総合化学メーカーと共同研究を推進中である。

② 広島大学グループ

高効率光電変換素子の研究において、東レ株式会社と共同で NEDO 先導研究プログラムを推進した。また、大北英生教授(京都大学)および吉田弘幸教授(千葉大学)と連携し、JST 未来社会創造事業を推進中である。