

研 究 報 告 書

「分子インプラネーションによる超分子エレクトロニクス」の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 渡邊 峻一郎

1. 研究のねらい

現在のエレクトロニクスの根幹をなす「硬い」半導体の多くは最密充填構造を形成する。そのエレクトロニクスとしての機能性は、規則正しく配列した原子の周期ポテンシャルをベースに説明されてきた。したがって、「硬い」半導体において空間・空隙は周期ポテンシャル乱す“void”であり、材料科学の観点からは排除すべき要因であった。一方、分子性固体などの「柔らかい」半導体では、本質的に空間・空隙が存在するものの、この原子充填率の低い領域は注目されることがなく、必然的にその役割も非自明であった。

本研究は分子性有機半導体材料にデザインされた空間に選択的に機能性分子を格納し、結晶構造と電子状態の混成化から得られる革新的電子機能性を模索し、そのデバイス実装も視野に含めた包括的な研究を展開する。空間・空隙を“void”として扱うのではなく、機能性を創発するための超空間“hyper nanospace”と再認識することを発端とし、電子・原子のサイズと比べ圧倒的に大きな空間を用いて、「分子で電子を制御する」および、「空間・空隙を使って分子を配列する」学理の構築を目指す。

本研究では、 π 共役高分子半導体の規則構造中に存在する原子充填率の低い空間・空隙を研究対象の「超空間」と定める。この数ナノメートルサイズの超空間に機能性低分子を格納・制御することで、単一分子のみでは決して得られない革新的な電子機能性の創出を目指す。超空間へ高選択的に機能性分子を組み込む手法として、「分子インプラネーション」を用いる。分子インプラネーション法は高分子半導体の固体膜を成膜後に、真空蒸着法や溶液法を用いてゲストドーパント分子を注入する手法であり、高選択的かつ高効率でドーピング分子をホスト分子に格納することが可能である。本ホスト・ゲストシステムは高分子と低分子のハイブリッド型超分子であり、その形成のメカニズム理解および電子状態の制御を系統的に行う。研究の最終段階では、分子インプラネーション技術を超分子エレクトロニクスの State-of-the-Art 技術へと昇華させる。本研究では特に、p 型・n 型の空間制御・微細加工技術と組み合わせることで熱電変換素子の実装も行う。分子性材料特有の低温・溶液・低環境負荷プロセスをベースに、電子機能性を付与した革新的デバイスを実証し、化学・物理・工学を相補的に組み合わせた「超分子エレクトロニクス」学術領域の創生を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

分子インプラネーションを基盤技術(論文1)としたホスト高分子・ゲスト低分子ハイブリッド超分子を作製し、その機能性を最大限引き出したエレクトロニクス素子の開発を行った。「A 超分子形成メカニズムの理解」と「B 超分子形成による電子状態の制御」を系統的に行い、革新的電子機能性の創出を目指す。さらに、「C 超分子の集積化とデバイス応用」の可能

性として、熱電変換素子の実装に向けた応用研究に発展させた。

「A 分子運動論及び熱力学をベースとした超分子形成メカニズムの理解と制御」

初期の分子インプランテーション法は真空蒸着法を用いており、ゲストドーパントに制限があったが、溶液法を用いてゲストドーパント分子をホスト高分子に格納する手法の開発に成功し(論文 2)、本研究で対象とする材料群を大幅に拡張することに成功した。X 線構造解析・様々な分光計測手法を用いて、超分子形成における駆動力がホスト・ゲスト分子間の電荷移動相互であることを解明した。

「B 超分子形成による電子状態の理解と制御」

分子インプランテーション法に得られる高いドーピングレベルを簡便なポストアニーリングによって精密に制御することを見出し、ドーピング量によって変化する電子状態の変調を実現することに成功した(論文 3)。また、超空間におけるゲスト分子の相互作用に着目し、イオン相互作用を導入することで、従来法では実現できなかった高いドーピングレベルを達成した(特願 1)。

「C 超分子の集積化とデバイス応用」

研究計画 A と B を連動させ、様々な有機半導体分子のドーピングを高効率かつ精密に行うことが可能となった。本手法で得られた高ドーピングレベルを有する超分子は、有機電界効果トランジスタなどへの応用が進み、高速で動作する有機トランジスタの開発(論文 4)や、スピントロニクス機能性の開拓(論文 5)など応用の幅を広げている。また、高伝導度を有する超分子薄膜において、ドーピングレベルの空間分布制御にも成功し、熱電変換素子の基盤技術を確立した。

本研究では、高分子・低分子ハイブリッド型超分子材料を対象とし、その超空間における相互作用を理解することで、「分子で電子を制御する」および、「空間・空隙を使って分子を配列する」ことに成功した。分子性固体における空間とその相互作用の理解は、ホスト・ゲストシステムの材料科学や有機デバイスのプロセス工学に新展開をもたらすと期待される。

(2) 詳細

「A 分子運動論及び熱力学をベースとした超分子形成メカニズムの理解と制御」

① ゲストドーパント分子群の拡張

分子インプランテーション(MI)は、ホスト高分子にゲスト低分子が高選択的に格納された超分子構造の形成を実現し、高効率の電荷移動相互作用により、ホスト骨格のドーピングを可能とする。これまで MI は二種類の手法で実現することに成功した(図 1)。ホスト高分子薄膜に a. 真空蒸着を用いてドーパント分子を打ち込む手法(論文 1)と、b. ドーパントが分散・溶解した溶媒・溶液中

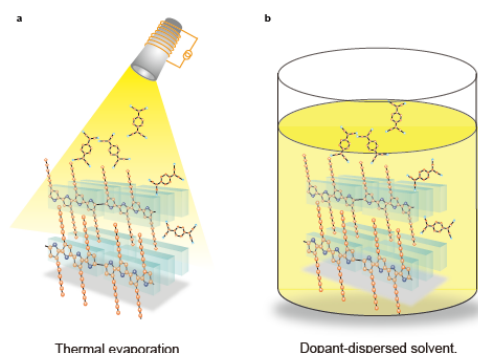


図1. a 真空蒸着型分子インプランテーション, b. ドーパント分散溶液手法

に浸漬する手法(論文 2)である。分散溶液法を用いることで、真空蒸着法が適用できない材料群にも MI を拡張することが可能となり、ゲスト分子のサイズや電荷移動相互作用の強さを系統的に変化させることが可能となった。ゲスト分子格納におけるホスト高分子の構造解析は、X 線構造解析の専門家であるドイツ Tübingen 大学の Frank Schreiber 教授と共同研究で

行った。分子インプランテーション中の結晶構造変化のダイナミクスを in-situ で観測する装置の立ち上げを行ない、継続して共同研究を行なっている。

②超分子形成の駆動力の解明

ホスト高分子とゲスト低分子を様々に変化させ、X 線反射率測定を行った。特に、ゲスト分子拡散の駆動力を調査するために、図 2 に示す TCNQ と F4-TCNQ 分子の比較を行った。これらの分子はパイ共役骨格・サイズが全く同じであるが、水素

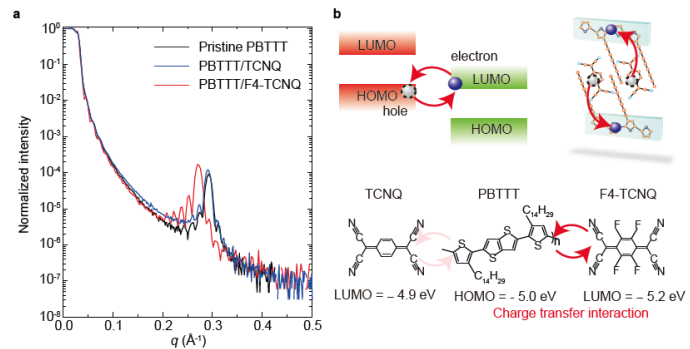


図2. a in-situ X線反射率測定の結果 b 電荷移動相互作用の模式図

をフッ素に置換した効果で電子親和力に大きな違いがある。これらの分子を用いてホスト高分子 PBTTT に分子インプランテーションを行なった結果、F4-TCNQ では分子の格納に伴う回折ピークのシフトが観察された一方で、TCNQ では回折ピークのシフトは観測されなかった。さらにホスト分子とゲスト分子を様々に変化させ、ホスト分子へのゲスト分子格の有無を調査した結果、ホスト高分子とゲスト低分子の電荷移動がエネルギー的に安定になる場合、つまり電荷移動相互作用が働く場合に限り、MI に伴う 分子の格納が観測された。したがって、MI の駆動力は、蒸着に伴う熱拡散や毛細管効果ではなく、電荷移動相互作用であることが明らかとなった。

「B 超分子形成による電子状態の理解と制御」

①電子状態制御

本研究の最大の目標である超分子を用いた電子デバイスの実装には、分子インプランテーションによるドーピング量の変調及び、その電子状態の精密評価は必要不可欠である。特に薄膜における熱物性を精密に行うために、on-chip サーモメータを開発した(図 3)。本デバ

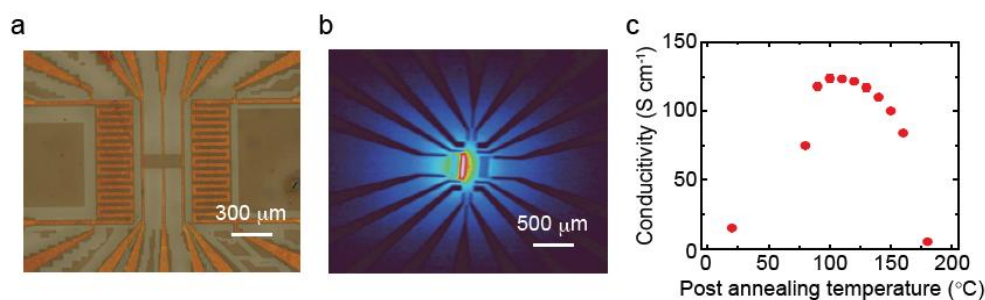


図3. a on-chipサーモメータの顕微鏡像 b ポストアニールによる伝導度の精密制御

イス構造はチップ内にヒーターと温度計を有し、ゼーベック効果・電気伝導度及びホール効果測定を単一デバイスで実施できるよう設計されている。本デバイス構造を用いて、ドーピングレベルに依存する電気伝導度を評価し、単純なポストアニール処理をすることでドーピング量変調に成功した(論文 3)。

②熱電特性評価

分子インプラントーションの度合いを制御し、電気伝導メカニズムの異なる3種類のサンプルについて、電気伝導度及びゼーベック係数の温度依存性を測定した(図4)。電気伝導度の温度依存性は、ドーピングの進行度合いやドーパント分子種によって劇的に変化する一方で、ゼーベック係数の温度依存性は全てのサンプルにおいて温度に比例することがわかった。温度に比例するゼーベック係数

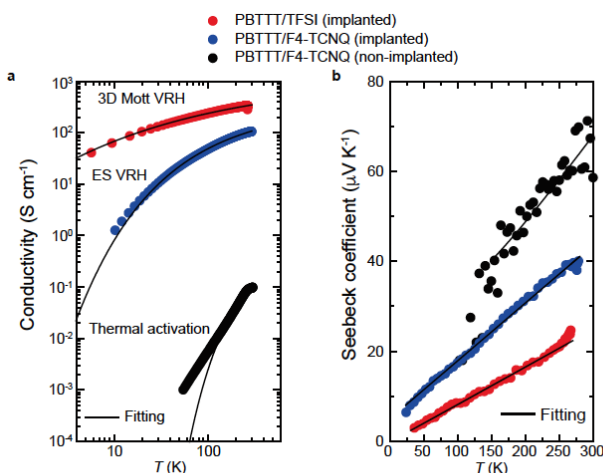


図4 a 電気伝導度の温度依存性 bゼーベック係数の温度依存性
分子インプラントーションの度合いを制御した三つのサンプルの比較

は、金属や縮退半導体の系で観測されているため、分子インプラントーションで作製した超分子において、熱起電力が金属的ドメインから生じることを世界で初めて明らかにした。この金属的なドメイン構造は、本超分子材料に特有であり、金属ドメインの増大がさらに高性能の熱電変換素子を実現する上で重要となることが分かった。

「C 超分子の集積化とデバイス応用」

①分子インプラントーションの最適化とデバイス実装

ドーパント分子の拡張と超空間における電荷移動相互作用の理解が進んだ結果、様々な有機半導体分子を高ドーピングすることが可能となった。一例として、有機半導体単結晶と金属電極の界面に分子インプラントーションを行うことで、接合界面の接触抵抗を大幅に低減させることが可能となった。その結果、動作周波数が 30MHz となる有機電界効果トランジスタの作製に成功した(論文 4)。これは、これまでに報告されている有機デバイスの中でもっとも早い動作周波数である。

②熱電変換素子実装

本研究では、IoT センサー素子を駆動するのに必要な5Vの電圧と100μWの電力を2K程度の温度差から供給できる有機熱電変換シートの実装を目指した(図5)。達成

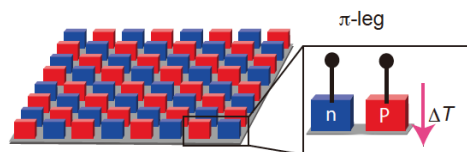


図5 大面積有機熱電変換シートの概略図

に必要な材料設計・デバイス性能・デバイス作製フローが確立した。特に、レーザーアブレーション法を用いた局所的な熱アニーリングを用いて、ドーピングレベルの空間制御に成功し、熱電変換デバイスの性能向上に必要なpn接合素子の高集積化に成功した。

3. 今後の展開

本研究では分子性固体の原子充填率の低い空間・空隙を超空間と位置付け、ゲスト分子を超空間に選択的に格納する分子インプラントーション法を基盤技術として、超分子形成のメカニズムの解明と電子機能性の開拓を行なった。超分子形成の駆動力が解明されたことで、高いドー

ピングレベルを実現しうるホスト・ゲストシステムを予測することが可能となり、分子性固体における材料科学が加速している。また、電荷移動相互作用やイオン相互作用とドーピングレベルの相関を定量的に理解できたことで、従来型のドーピングでは到達できなかった高い伝導度を有する導電性高分子が実現されつつある。特に、本研究で得られた高い結晶性を有する導電性高分子では、金属や縮退半導体の電気伝導性を説明するバンド伝導を適用することが可能であり、固体物理学に立脚した様々な電子状態の実現も期待される。

実用の観点では、オールウェットプロセスで製造することが可能な高伝導度を有する超分子は、熱電変換素子だけでなく、金属電極代替やセンサー素子などへと応用が可能である。分子インプランテーション法は、現行の半導体プロセスで用いられているリソグラフィー等の微細加工技術と適用性があるため、素子の高集積化・高密度化・多層化にも適しているため、産業応用への障壁も低いと期待できる。

本さがけ研究では、空間・空隙を”void”として扱うのではなく、機能性を創発するための超空間”hyper nanospace”と認識し、超空間を介して分子で電子を制御する技術の確立が最大のコンセプトであった。モデルケースとして高分子半導体と低分子ドーパントを取り上げたが、本研究で提案したコンセプトは空間・空隙を有する様々な機能性材料に拡張できる。ナノスケールの空間・空隙を有する材料群が一堂に集まった本さがけ領域内での知識・材料のダイナミクスを継続して活かすことで、新しい電子機能性材料の開拓を検討していく。

4. 自己評価

独自に開発した分子インプランテーション法を基盤技術として、高い電気伝導性を有する分子性固体の基礎研究と機能性の開拓を目指した研究を行ってきた。

研究の達成状況として、申請時に提案した課題を概ね達成することができた。超分子形成のメカニズムに関して、国際共同研究者のサポートの下コアとなる論文を2報執筆できた。電子機能性の開拓に関しては、当初の期待以上の結果が得られた。一方で、熱電変換デバイス実装まで視野に入れた当初の研究計画は未だ道半ばであり、今後も検討すべき課題が残されている。

さがけ専任研究員としてスタートした当初は人的なリソースの確保に苦心したが、その後卓越研究員制度を持って大学に雇用され、東京大学の学生の多大な助けを借りて、さがけ研究に専念することができた。研究を進めるにあたり、研究費も適切に執行できたと考える。研究のごく初期に購入したクライオスタットや電極成膜装置によって、本さがけ研究を独立した環境下で実施できた。さがけ研究期間での多くの学術論文は、筆頭著者または連絡著者として執筆でき、当該研究分野でプレゼンスを十分に発揮できるようになった。

研究当初から「単なるドーピングプロセスの研究」に留まりたくないという強い意志のもと、スケールの大きな学理に発展できるよう専門外の知識・技術の獲得に邁進できた。特に領域会議でのさがけ研究者との交流やアドバイザーとのディスカッションは有意義であり、研究代表者の専門外分野を強力にバックアップしていただいた。その結果、分子性固体の超空間を介して「分子で電子を制御する」スキームを確立することができたと自負している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Keehoon Kang*, Shun Watanabe*, Katharina Broch, Alessandro Sepe, Adam Brown, Iyad Nasrallah, Mark Nikolka, Zhuping Fei, Martin Heeney, Daisuke Matsumoto, Kazuhiro Marumoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, and Henning Sirringhaus (*equal contribution)
"2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion"
Nature Materials, 15, 896 (2016).
2. Ryo Fujimoto, Yu Yamashita, Shohei Kumagai, Junto Tsurumi, Alexander Hinderhofer, Katharina Broch, Frank Schreiber, Shun Watanabe*, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Molecular doping in organic semiconductors: fully solution-processed, vacuum-free doping with metal-organic complexes in an orthogonal solvent"
Journal of Materials Chemistry C, 5, 12023 (2017).
3. Ryo Fujimoto, Shun Watanabe*, Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Hiroyuki Matsui, Tomokatsu Kushida, Chikahiko Mitsui, Hee Taek Yi, Vitaly Podzorov, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Control of molecular doping in conjugated polymers by thermal annealing"
Organic Electronics, 47, 139 (2017).
4. Akifumi Yamamura, Shun Watanabe, Mayumi Uno, Masato Mitani, Chikahiko Mitsui, Junto Tsurumi, Nobuaki Isahaya, Yusuke Kanaoka, Toshihiro Okamoto, and Jun Takeya
"Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation"
Science Advances, 4, eaao5758 (2018).
5. Junto Tsurumi, Hiroyuki Matsui, Takayoshi Kubo, Roger Hausermann, Chikahiko Mitsui, Toshihiro Okamoto, Shun Watanabe*, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors"
Nature Physics, 13, 994 (2017).
6. Kan Ueki, Masahiro Ohno, Jun Takeya, and Shun Watanabe* (*corresponding author)
"Correlation between coherent charge transport and crystallinity in doped p-conjugated polymers" Applied Physics Express 12, 011004 (2018).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) 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)

招待講演

1. 渡邊峻一郎、"有機半導体を用いたプリントドエレクトロニクス・スピントロニクス"

電子情報通信学会、大阪 2018/10/19

2. Shun Watanabe, "Self-assembled molecular electronics"

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Gifu Japan,



2018/9/7

3. 渡邊峻一郎、“有機半導体における電荷輸送と熱電特性”

日本物理学会、分子性固体領域シンポジウム、東京理科大、2018/3/22

4. Shun Watanabe, “Spin current injection, transport, relaxation and conversion in organic semiconductors”

Graphene Consortium, Tokyo Japan, 2016/7/20

5. Shun Watanabe, “Spin current in organic semiconductors”

Pacificchem 2015, Hawaii USA, 2015/12/16

受賞

1. 渡邊峻一郎、野口遵研究助成金 2016 年

2. 渡邊峻一郎、文部科学省 卓越研究員事業制度 2016 年

3. 渡邊峻一郎、日本物理学会 若手奨励賞 2018 年

著作物

1. 渡邊峻一郎、竹谷純一、“有機半導体単結晶の電荷・スピン・フォノンダイナミクスの研究と電子デバイスへの応用”、固体物理 vol 7 2018 年（表紙にも採用）

2. 山村祥史、渡邊峻一郎、竹谷純一、“印刷プロセスで大面積完全二次元有機単結晶なシートを実現！- 高速有機集積回路への応用展開に期待”、月刊化学 7 月号 2018 年

3. 渡邊峻一郎、“印刷プロセスで実現可能な有機半導体集積回路と電子ノイズ” 月刊 EMC 11 月号（予定）2018 年

プレスリリース

1. 2019/1/30 “「タダ同然」の高性能有機半導体から RFID 用集積回路を開発-IoT 社会に必須の超安価なフィルム電子デバイスを大量供給可能に-” 東大/Pi-Crystal

1. 2018/7/19 “世界で最も低ノイズの有機トランジスタの作製に成功-IoT 社会に必須の安価で高感度なセンサーデバイスの実現に向け、大いなる一歩-” 東京大学/産総研

2. 2018/2/3 “厚さわずか数分子、2 次元有機単結晶ナノシートの大面積成膜に成功-印刷できる高速有機集積回路基板” 東京大学/産総研

3. 2017/8/1 “世界初、有機半導体の電荷とスピンの緩和機構を解明-室温有機スピントロニクスとシリコンに迫る高速有機エレクトロニクスに道-” 東京大学/産総研

4. 2016/5/10 “導電性ポリマーの電気が流れる仕組みを解明し、「金属化」するプラスチック実現”東京大学 ニューレター