

令和 元年 6 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102012

研究課題名(和文) 造形システム集合体の物性制御

研究課題名(英文) Physical property control of pi-figuration system

研究代表者

竹延 大志 (Takenobu, Taishi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70343035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 42,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、造形分子の集積体(造形システム)の各種物理的性質(伝導・光・磁気・機械的特性)を明らかにし、その結果をシースとする新現象・新機能の開拓と新奇機能性素子の作製に挑戦した。様々な材料を対象に研究を推進し、新たなドーピング手法の開発、電気二重層トランジスタの高機能化、電気化学発光セルの高機能化、機械的柔軟性を有する素子作製、歪みによる物性制御などに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、有機材料における高密度なキャリア数制御方法が新たに示された。これは、超伝導転移やレーザー発振などの様々な物性制御や高機能化につながる重要な知見である。加えて、本研究では歪みや各種外場による変調が有機材料に与える影響を明らかにしつつ、これらを利用した様々な物性制御や高機能化も実現した。これは、これまでのアプローチとは一線を画しており、今後発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：This project clarified the physical properties of figuration system, which is aggregation of figuration molecules, and tried to investigate new physical phenomenon and new functional devices. We investigated many molecules and succeeded in (i) the development of new chemical doping method, (ii) the fabrication of highly functionalized electric double layer transistors, (iii) the fabrication of highly functionalized light-emitting electrochemical cells, (iv) the fabrication of mechanical flexible devices, and (v) strain induced phase transition.

研究分野：デバイス物理

キーワード：電子材料 物性評価 素子作製

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

固体物理学やエレクトロニクスにおけるブレークスルーは、新物質とユニークな測定手法・素子構造により引き起こされてきた。つまり、新概念に基づく物質開発と新機能を引き出す測定手法が両輪となり、今日までの発展を牽引してきた。しかしながら、既に確立された測定技術は材料のポテンシャルを明らかにするのみであり、イノベーションにつながる新機能を引き出すには新たな測定手法・素子構造が極めて重要であると研究代表者は考えた。そのため2004年頃より10年間にわたって、 π 電子材料が有する豊富かつ魅力的な特性を活かすべく、様々な新しい素子作製に挑戦し、多くの成果をあげた。具体的には、両極性トランジスタ・発光トランジスタ・電気二重層トランジスタ・柔軟性トランジスタ・伸縮性トランジスタなどの新概念素子を世界に先駆けて作製し、従来の電子機能だけではなく動的特性や機械的特性が絡んだ新現象・新機能を探索する準備が整った。一方で、日本国内の材料合成技術は急速に発展し、従来型の電子機能に構造のダイナミズム制御を融合させた『 π 造形科学』を誕生させる下地が整った。研究代表者が知見を蓄積してきた歪みを導入する柔軟性・伸縮性素子は、電子機能と構造のダイナミズムを融合させた新たな可能性を持つ素子であり、トランジスタ構造への様々な動的変調（歪みを中心に電磁場・光・熱）印加が可能である。そのため、材料開発の発展と応募者独自の多様な素子を両輪として組み合わせた新たなイノベーションの創出を着想し、提案した。

2. 研究の目的

本研究は、A01・A02班により創造・集積化された π 造形分子の集積体（ π 造形システム）のキャリア伝導・光・磁気・機械的特性を明らかにし、その結果をシーズとする新現象・新機能の開拓と新奇機能性素子の探索を目的とした。より具体的には、これまでに研究代表者が蓄積してきた様々なトランジスタ（両極性トランジスタ・発光トランジスタ・電気二重層トランジスタ・電気化学トランジスタ・電気化学発光セル・柔軟性トランジスタ・伸縮性トランジスタ）の作製・評価を通して新たな機能探索を行った。特に、柔軟性・伸縮性トランジスタは歪みの導入が可能であり、通常の電子機能（Intrinsic- π 機能）だけではなく、電子機能と構造のダイナミズムを融合させた新機能（Elastic- π 機能）の探索を行った。最終的には動的な外場変調（歪みを中心に電磁場・光・熱）による機能（Dynamic- π 機能）創出にも挑戦した。

3. 研究の方法

本研究は研究代表者らが知見・技術を蓄積してきた機能素子作製・評価技術を、A01・A02班により創造・集積化された π 造形システムと融合し、動的変調をトリガーとする新たな機能の『造形』に挑戦した。目的を達成するための戦略要素として、以下の4点に取り組んだ。

- (1) キャリア伝導・光・熱・磁気・機械的特性の解明
- (2) Intrinsic- π 機能：各種機能性素子の作製と評価
- (3) Elastic- π 機能：歪みを導入する柔軟性トランジスタ・伸縮性トランジスタの作製と評価
- (4) Dynamic- π 機能：各種機能性素子の外場（歪みを中心に電磁場・光・熱）を用いた動的な変調

4. 研究成果

- (1) キャリア伝導・光・熱・磁気・機械的特性の解明

様々な π 造形分子の集合体を用いて基礎的なキャリア伝導・光・熱・磁気・機械的特性の解明を行った。特に、福島ら（A02班）が合成したホウ素を含有した π 造形分子がホールドーパントとして優れた特性を有していることを見出した。本材料は、カーボンナノチューブ・グラフェン・遷移金属ダイカルコゲナイド単層膜に担して表面吸着によりホールドーパントとして機能する。本分子の溶液を用いたわずか数秒間の液相反応で極めて高密度なキャリアが注入され、ドーパされたキャリアは大気・温度・湿度に対して優れた耐性を有することも見出しており、企業との共同研究および特許出願に至っている（Appl. Phys. Express 2017, Jpn. J. Appl. Phys. 2018, npj 2D Materials and Applications 2019）。

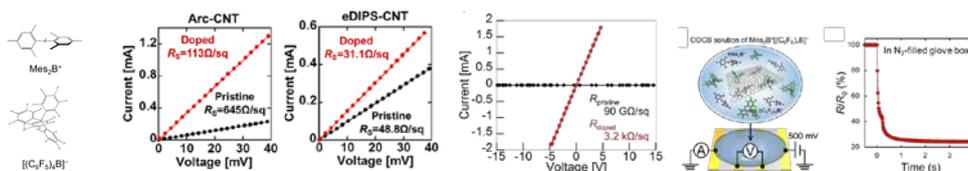


図1（左）ボロン含んだ π 造形分子（中央左）カーボンナノチューブの抵抗変化（中央右）WSe₂単層膜の抵抗変化（右）グラフェンの抵抗変化

- (2) Intrinsic- π 機能：各種機能性素子の作製と評価

様々な π 造形分子の集合体を用いて各種機能性素子を作製・評価した。具体的には、通常のMOS型トランジスタに加えて、電解質を用いた電気二重層トランジスタ・電気化学トランジスタ

タを作製した。加えて、電解質を用いた発光素子である電気化学発光セルや、本概念を電気二重層に拡張した電気二重層発光ダイオードの提案・実証に成功した。より具体的には、有機導体と呼ばれる電荷移動錯体においてキャリア数制御による超伝導転移に成功している (Nature Communications 2016, Science Advances 2019)。また、様々な高分子材料を用いて電気化学トランジスタを作製し、高密度なキャリアをドーピングが伝導特性や熱電変換特性に与える影響を明らかにした。その結果、金属・絶縁体転移やモットの式で説明されるような熱電変換特性を高分子としては初めて観測した。加えて、有機単結晶や原子層材料を用いた電気二重層発光ダイオードの提案・実証に成功した (Adv. Mater. 2017, Adv. Mater. 2018 など)。特に、電気化学発光セルにおいては様々な π 造形分子を用いた素子作製や素子の高機能化に挑戦し、アルブレヒトラ (A01 班) が合成した dendrimer を用いた電気化学発光セルを含めた多彩な発光色の実現や、将来のレーザー発振における基盤となる大電流密度の実現、共振器構造を導入した電気化学発光セルからの光励起レーザー発振や共振器モードを反映した先鋭化された電流励起発光など多くの成果が得られた (Adv. Mater. 2017, Chem. Mater. 2017, Mater. Chem. Front. 2018, Jpn. J. Appl. Phys. 2018, Organic Electronics 2019)。

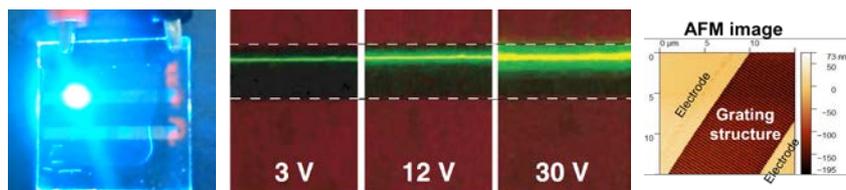


図 2 (左) 青色発光素子 (中央) 大電流密度の実現 (右) 共振器構造の導入

(3) Elastic- π 機能: 歪みを導入する柔軟性トランジスタ・伸縮性トランジスタの作製と評価

様々な π 造形分子の集合体を用いて柔軟性・伸縮性を有する素子の作製と評価を行った。具体的には、電解質を用いた電気二重層トランジスタ・電気化学トランジスタ・電気化学発光セル・電気二重層発光ダイオードを柔軟性や伸縮性を有する基板上で作製し、その動作を確認した。特に、有機導体と呼ばれる電荷移動錯体や原子層材料において明確な素子駆動が確認され、歪みに対する優れた耐性だけでなく、歪みによる物性制御の可能性が見いだされた。本成果は次項である Dynamic- π 機能探索の基盤となった。



図 3 柔軟な基板上に作製した素子

(4) Dynamic- π 機能: 各種トランジスタの外場 (歪みを中心に電磁場・光・熱) を用いた動的な変調

様々な π 造形分子の集合体を用いて柔軟性を有する基板上に電解質を用いた電気二重層トランジスタ・電気化学トランジスタ・電気化学発光セル・電気二重層発光ダイオードなどを作製し、歪みが物性に与える影響を積極的に物性制御に利用した。特に、有機導体と呼ばれる電荷移動錯体において歪みと電解質を用いたキャリアドーピングの組み合わせにより金属・絶縁体転移の観測に成功した。

ここでは、放射光エックス線回折を用いて構造変化を解明するなど、新たな実験手法の開発にも成功しており、今後は本成果を基盤として Dynamic- π 機能の探索が可能となった。

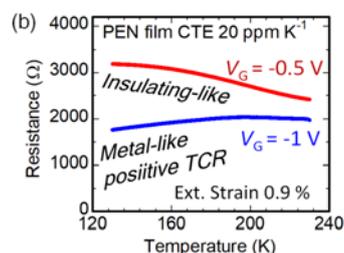
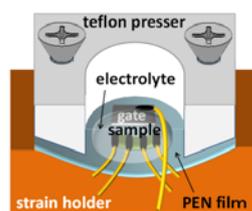


図 4 歪みと高密度キャリアドーピングによる金属・絶縁体転移

5. 主な発表論文等 [雑誌論文] (計 44 件)

- ① Formation of environmentally stable hole-doped graphene films with instantaneous and high-density carrier doping via a boron-based oxidant, K. Kanahashi, N. Tanaka, Y. Shoji, M. Maruyama, I. Jeon, K. Kawahara, M. Ishihara, M. Hasegawa, H. Ohta, H. Ago, Y. Matsuo, S. Okada, T. Fukushima, T. Takenobu, npj 2D Materials and Applications, 3 (7), 2019, 10.1038/s41699-019-0090-x 査読有
- ② Indenofluorene-based-copolymers: Influence of electron-deficient benzothiadiazole (BT) and benzooxadiazole (BO) moieties on light emitting devices, T. T. Do, K. Matsuki, T. Sakanoue, F.-L. Wong, S. Manzhos, C.-S. Lee, J. Bell, T. Takenobu, P. Sonar, Organic Electronics, 70, pp.14-24, 2019, 10.1016/j.orgel.2019.03.050 査読有

- ③ Two-dimensional ground-state mapping of a Mott-Hubbard system in a flexible field-effect device, Y. Kawasugi, K. Seki, S. Tajima, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, R. Kato, Science Advances, 5, eaav7282, 2019, 10.1126/sciadv.aav7282 査読有
- ④ Monolayer Transition Metal Dichalcogenides as Light Sources, J. Pu, T. Takenobu, Adv. Matter., 30, 1707627, 2018, 10.1002/adma.201707627 査読有
- ⑤ Self-Aligned and Scalable Growth of Monolayer WSe₂-MoS₂ Lateral Heterojunctions, M. -Y. Li, J. Pu, J. -K. Huang, Y. Miyauchi, K. Matsuda, T. Takenobu, L. -J. Li, Advanced functional materials, 28, 1706860, 2018, 10.1002/adfm.201706860 査読有
- ⑥ High Current Injection into Dynamic p-n Homo Junction in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, T. Sakanoue, J. Li, H. Tanaka, R. Ito, S. Ono, S. Kuroda, T. Takenobu, Adv. Matter., 29, 1606392, 2017, 10.1002/adma.201606392 査読有
- ⑦ A versatile and simple approach to generate light emission in semiconductors mediated by electric double layers, J. Pu, T. Fujimoto, Y. Ohasi, S. Kimura, C. -H. Chen, L. -J. Li, T. Sakanoue, T. Takenobu, Adv. Matter., 29, 1606918, 2017, 10.1002/adma.201606918 査読有
- ⑧ An Ionic Liquid That Dissolves Semiconducting Polymers: A Promising Electrolyte for Bright, Efficient, and Stable Light-Emitting Electrochemical Cells, T. Sakanoue, F. Yonekawa, K. Albrecht, K. Yamamoto, T. Takenobu, Chem. Mater., 29, 6122-6129, 2017, 10.1021/acs.chemmater.7b02128 査読有
- ⑨ Highly air- and moisture-stable hole-doped carbon nanotube films achieved using boron-based oxidant, K. Funahashi, N. Tanaka, Y. Shoji, N. Imazu, K. Nakayama, K. Kanahashi, H. Shirae, S. Noda, H. Ohta, T. Fukushima, T. Takenobu, Applied Physics Express, 10(3), 35101, 2017, 10.7567/APEX.10.035101 査読有
- ⑩ Electron-hole doping asymmetry of Fermi surface reconstructed in a simple Mott insulator, Y. Kawasugi, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, R. Kato, Nature Communications, 7, 12356, 2016, 10.1038/ncomms12356 査読有

[学会発表] (計 213 件)

- ① Functional devices based on electrochemically doped polymer films, Taishi Takenobu, IPOMY, 2019 (国際会議・基調講演)
- ② Functional devices based on electrochemically doped polymer films, Taishi Takenobu, 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2018 (国際会議・招待講演)
- ③ キャリアドーピングによる機能開拓, 竹延大志, グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム, 2018 (国内会議・基調講演)
- ④ Extremely High Current Density in Organic Polymer Light-Emitting Devices, Taishi Takenobu, EPTS '17, 2017 (国際会議・招待講演)
- ⑤ Thermoelectric Energy Conversion Optimized by Electrolyte Gating, Taishi Takenobu, 231st ECS MEETING, 2017 (国際会議・招待講演)
- ⑥ Ion-driven light-emitting devices, Taishi Takenobu, FET Workshop, 2016 (国際会議・招待講演)
- ⑦ Novel Functional devices of nano-materials, Taishi Takenobu, ICAE 2015, 2015 (国際会議・招待講演)
- ⑧ Extremely high current density in organic light-emitting devices, Taishi Takenobu, EMRS2015, 2015 (国際会議・招待講演)
- ⑨ Ion-driven organic and TMDC devices, Taishi Takenobu, FET2014, 2014 (国際会議・招待講演)
- ⑩ Organic light-emitting transistor, Taishi Takenobu, IFSOE2014, 2014 (国際会議・招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 多層カーボンナノチューブ含有組成物およびその製造方法、並びに単層および/又は2層カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法

発明者: 福島 孝典、庄子 良晃、竹延 大志、今津 直樹、大井 亮

権利者: 国立大学法人東京工業大学、日本ゼオン株式会社

種類: 特許

番号: 特許願 2018-500167

出願年: 平成 29 年

国内外の別: 国内

名称：電気化学発光セル、電気化学発光セルの発光層形成用組成物、及び電気化学発光セルの
発光層用イオン性化合物
発明者：米川 文広、坂上 知、竹延 大志
権利者：日本化学工業株式会社、学校法人早稲田大学
種類：特許
番号：特許願 2016-512134
出願年：平成 27 年
国内外の別： 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.qtum.ap.pse.nagoya-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：伊東 裕

ローマ字氏名：ITO, Hiroshi

研究協力者氏名：田中 久暁

ローマ字氏名：TANAKA, Hisaaki

研究協力者氏名：蒲 江

ローマ字氏名：PU, Jiang

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。