

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分
令和2年3月31日現在

単結晶有機半導体中電子伝導の巨大応力歪効果と
フレキシブルメカノエレクトロニクス
Giant strain effect of charge transport in organic
single-crystal semiconductors and
flexible mechano-electronics



課題番号：17H06123

竹谷 純一（TAKEYA JYUNICHI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究の概要（4行以内）

フレキシブル単結晶有機半導体結晶の巨大歪応答現象の全貌を解明するために、「分子層単結晶有機半導体・高分子複合物質の開発」ならびに「構造物性の解明と歪効果の電子物性研究」に取り組み、これら技術をベースとして、センサ、振動発電素子とプリントED LSI を組み合わせたメカノエレクトロニクスを創成する。

研究分野：応用物性

キーワード：有機・分子エレクトロニクス / 有機半導体 / 単結晶 / メカノエレクトロニクス / 分子振動 / センサ

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は低コストのプラスチックフィルム上にセンサデバイスを構成できるため、来るべきIoT社会で大量に必要とされる次世代半導体の有望材料として注目されている。すでに、IoTセンサ用の印刷できるアナログ及びデジタル集積回路に関する技術開発が、我々の開発した高移動度有機単結晶半導体トランジスタをベースとした産学協同の実用化プロジェクトにより精力的に進められている。

その様な中、我々は高移動度の単結晶有機超薄膜半導体が、分子間距離などの分子配置に大きく依存する電子伝導物性と、小さな外力が大きな歪を引き起こす力学特性とを有し、両者が非常に強く結合していることを見出した。実際、単結晶有機超薄膜で作成されたトランジスタは、指でわずかな力を加えることにより移動度が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から 70%上昇する巨大歪効果を示している。

2. 研究の目的

巨大応答のメカニズムについては未解明であり、ミクロな機構の理解とさらに優れた材料設計技術開発が緊急に求められている。本研究は、歪が電子移動と電子散乱に寄与する効果を精緻な物性研究により明らかにし、フレキシブルな有機半導体における巨大なメカノエレクトロニクス応答機構を解明するこ

とを目的とする。

3. 研究の方法

フレキシブル単結晶有機半導体結晶の巨大歪応答現象の全貌を解明するために、「分子層単結晶有機半導体・高分子複合物質の開発」ならびに「構造物性の解明と歪効果の電子物性研究」に取り組んだ。

本研究は、提案者のグループにおいて、①分子層単結晶有機半導体複合材料の物質及びプロセスの開発、②構造物性、③歪効果の電子物性研究、④ドナーアクセプタ電荷移動界面デバイス、⑤フレキシブルメカノエレクトロニクスデバイス研究のすべてを主導するとともに、各項目ごとに、国内外の専門家との緊密な共同研究を行ったことを特徴とする。特に、理論グループは、分担者として参画し、実験研究と一体化した理論構築を遅滞なく進めた。

4. これまでの成果

研究は、研究計画調書に記載の通り滞りなく進捗し、上記の①～⑤の各研究テーマにおいて、極めて顕著な業績が得られている。

① 分子層単結晶有機半導体・高分子複合物質の開発

今回、プラスチック基板上に 10 cm 角に渡り、均質かつ結晶粒界の全く存在しない分子層単結晶薄膜を成長するプロセスを確立

した (図 1: S. Watanabe, J. Takeya, *Science Advances*, **4**, eaao5758 (2018)). 本研究業績は、わずか 1 年程度で 100 回に迫るほど引用され、当該研究分野のマイルストーンとなりつつある。さらに、分子 3 層分程度の厚みを有する極薄有機半導体単結晶膜の 4 インチ級ウエハーから作製された 1,600 個のトランジスタは欠陥なく動作し、平均の電荷の移動度は実用化の指標となる $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示すことを実証した (S. Watanabe, J. Takeya, *Scientific Reports*, **9**, 15897 (2019)). 印刷法により製膜した有機半導体単結晶膜を、水を用いて結晶性を維持したまま基板から剥離させ、厚さわずか分子数層分程度の厚みを有する超薄膜を作製することに成功した。S. Watanabe, J. Takeya, *Proceedings of the National American of Sciences*, **117**, 80 (2019)

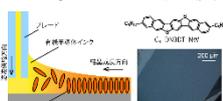


図 1 大面積有機半導体単結晶ウエハー

② 構造物性：

有機半導体単結晶が基板表面に張り付いた際の基板界面の分子の形状を 0.1 ナノメートルの精度で決定することに成功し、基板に物理吸着するだけで単結晶を構成する全ての分子の形状が一斉に変化することを明らかにした (図 2: N. Kobayashi, S. Watanabe, J. Takeya, *Communications Physics*, **3**, 20 (2020)). また、透過型電子線を用いた構造評価にも成功している (J. Takeya, *Microscopy*, **68**, 167 (2019)).

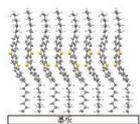


図 2 基板界面における分子変形

③ 歪効果の電子物性研究：

低温で分子振動 (格子振動) を抑制し散乱頻度を低下させることで、電荷の移動度が $650 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも達することが明らかになったことから、振動を抑制する分子設計によって、単結晶シリコン並みの高速エレクトロニクスデバイスが実現しうることを示した (図 3: S. Watanabe, J. Takeya, *Nature Physics*, **13**, 994 (2017)). 本業績は、雑誌「固体物理」(渡邊、竹谷 Vol 7, 58 (2018)) と、Nature Publication Group の News and Views (”Window of opportunity” by Christoph Boehme, *Nature Physics* (2017).) にも取り上げられ、有機半導体の電荷・スピン輸送の理解に革新的な答えを与える研究と認識されつつある。

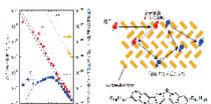


図 3 有機半導体における電子電荷とスピンの緩和機構。

④ ドナーアクセプタ電荷移動界面デバイス：

イオン交換を用いて有機半導体を高密度に化学ドーピングすることに世界で初めて成功した (図 4)。有機半導体の電子状態を精密に制御し、金属的な性質を示すプラスチックの

実現にも成功した (J. Takeya, S. Watanabe, *Nature*, **572**, 634 (2019))

⑤ フレキシブルメカノエレクトロニクスデバイス：

新規 n 型半導体の開発 (T. Okamoto, S. Watanabe, J. Takeya, *Science Advances*, in press (2020))、100 MHz に迫る高周波整流デバイス (S. Watanabe, J. Takeya, *Advanced Functional Materials*, doi.10.1102/adfm.201909501 (2020))、有機半導体単結晶における最も低い電子素子の開発 (S. Watanabe, J. Takeya, *Communications Physics*, **1**, 37 (2018)) など包括的な研究を実施した。

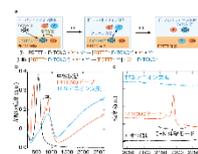


図 4 イオン交換を用いた高効率ドーピングの模式図。

5. 今後の計画
2 分子膜有機単結晶半導体を様々な機能性高分子材料と複合する物質開発を行う。歪の程度を精密に制御できるトランジスタ基板を用いて、有機半導体単結晶薄膜に応力を加えるデバイスを創製する。磁場中及び低温での電子物性計測を進めることを計画している。最終的には、提案者の研究室が運営する産学連携コンソーシアム「ハイエンド半導体研究開発・研修センター」のメンバー企業との共同研究、及び産学連携実用化研究プロジェクトを通じて集積デバイス化を進めて、さらに広範なデバイス機能創出と実用化研究の加速を計画する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- “Sub-molecular structural relaxation at a physisorbed interface with monolayer organic single-crystal semiconductors” Shun Watanabe, Jun Takeya *Communications Physics* **3**, 20 (2020)
- “High-performance, semiconducting membrane composed of ultrathin, single-crystal organic semiconductors” S. Watanabe, J. Takeya *PNAS first* (2019)
- “Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange” J. Takeya, S. Watanabe *Nature* **572**, 634–638 (2019)
- “Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation 2D organic single crystals as an ideal electronic element” S. Watanabe, J. Takeya *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2018).
- “Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors” S. Watanabe and J. Takeya *Nat. Phys.* **13**, 994–998 (2017).

7. ホームページ等

<http://www.organice.k.u-tokyo.ac.jp/>