

有機ヘテロ接合界面に生じる電荷・スピンを利用した機能性の開拓

Development of Functions Originated from Charges and Spins at Organic Hetero-junction Interface

H29助自53

代表研究者 高 橋 幸 裕 北海道大学 大学院理学研究院 化学部門 助教
Yukihiro Takahashi

This study focuses on the interface formed by the electron donating molecular crystal and the electron accepting molecular crystal are brought into physical contact with each other. In my research so far, mutual charge transfer occurred at the contact interface of the molecular crystals, and as a result, it became clear that doped charges which are the origin of the electric conduction function are generated on the surfaces of both crystals. I expected that this conduction electron also has a spin that is the source of magnetism at the same time, that high concentration charge injection which is impossible with other methods is occurring. It is almost unlimited that the combination of. Considering these results and the diversity of molecules, the function that was mainly expressed using rare elements such as magnets, transparent electrodes, and memory should be obtained by compression molding of inexpensive hydrocarbons. In this research, we aimed to explore the possibility of the surface of organic matter to be a substitute for rare metals and to contribute to the establishment of a sustainable society through elemental strategies.

In the research activities of this subsidy, contact interface between various electron donating molecular crystals and electron accepting molecular crystals was prepared, and the functions searched at the interface and the charge transfer phenomenon were fundamentally studied. Eleven kinds of electron donating molecules were used and six types of accepting molecules were investigated. As a result, we found a promising combination of organic substances as several transparent electrodes. We expect that this can be a substitute for indium, which is a material for transparent electrodes currently used for solar cells and electroluminescent devices. In addition, we have found an interface showing switching between a high resistance state at low applied voltage and low resistance state with high applied voltage, and found new functions occurring at the contact interface of organic matter. Also, a systematic survey of charge transfer phenomena occurring at these interfaces is summarized in an academic journal.

研究目的

現代の電子機器には、太陽電池や高性能半導体、メモリー素子など多様な機能を持つ素子が用いられている。これらの有用な素子のほぼすべてには希少元素と呼ばれる埋蔵量や流通量が少ない元素が用いられている。近年に見ら

れる世界的なデジタル技術の発展により、近い未来には希少元素が不足することは明らかである。特に我が国のような資源の少ない国にとっては、希少元素を容易に入手可能な安価な物質で代替してゆく元素戦略は、持続可能な社会の確立に向けて重要な課題となっている。

私は、『電子を与え易い分子（ドナー分子）

の結晶と受け取り易い分子（アクセプター分子）の結晶を接触させるとのその界面に良伝導性の機能が生じる』という先行研究^[1]に興味を持ち（図1）、これまでに有機の半導体-半導体接触界面で生じる物理現象について詳細な研究を行ってきた。その結果有機結晶の表面が希少元素の代替となり得ることに気が付いた。両結晶の接触界面では、機能の起源である不対電子が存在し、しかもその電荷注入量は、現在最も多量の電荷を注入可能なイオン液体を用いた電界効果型トランジスタの数倍にも及ぶ。これほどの大量の不対電子が結晶中を自由に動けば、その界面は電気伝導機能を有する、更に可視光を吸収しない芳香族分子を用いれば透明電極の作製が可能となる。また、電荷が局在するような（芳香環を持たない）分子を用いれば磁石を作ることも出来るのである。また組み合わせもなんでも良いということから、用いる分子は原油の廃棄物や既に大量合成ルートが確立されている物質群から選んでも良いのである。つまり従来インジウムやネオジム等レアメタルと呼ばれる元素を原料としなければ得られなかった機能を、安価な炭化水素同士の接触により得られる可能性がある。このように有機結晶同士の接触という簡易で安価な手法によって、レアメタルの代替となりえる様々な機能が得られることが分かっている。本研究では、それらの機能を広範囲に探索し、その起源を明らかにする。そして持続可能な社会の確立に向けて日本だけでなく世界の元素戦略に貢献することを目的としている。

概 要

今日我が国の主要な産業である自動車や電子機器には、太陽電池や高性能半導体、メモリ素子、磁気モーターなど多様な機能を持つ素子が用いられている。これらの有用な素子の

ほぼすべてには希少元素と呼ばれる埋蔵量や流通量が少ない元素が用いられている。近年に見られる世界的なデジタル技術の発展により、近い未来には希少元素が不足することが予想され、希少元素を容易に入手可能な安価な物質で代替してゆく元素戦略は、持続可能な社会の確立に向けて重要な課題となっている。この問題を解決するために、私は、電子供与性分子結晶と電子受容性分子結晶を物理的に接触させた界面に注目した研究を行っている。これまでの私の研究で、このような分子結晶の接触界面では、相互の電荷移動が生じ、その結果、両結晶の表面に電気伝導機能の起源となる伝導電子が生じることが明らかになっている。私は、この伝導電子は同時に磁性の起源となるスピンの有しており、他の手法では不可能な程の高濃度の電荷注入が生じていること、更にこの高濃度の電荷注入が行える分子の組み合わせはほぼ無限であることを明らかにした。これらの結果と分子の多様性を考慮すると、磁石、透明電極、メモリといった主に希少元素を用いて発現させていた機能が、安価な炭化水素を圧縮成型するだけで得ることが出来るはずである。本研究では有機物の表面がレアメタルの代替と成る可能性を模索し、元素戦略を通して持続可能な社会の確立に貢献することを目的とした。

本助成による研究活動では、様々な電子供与性分子結晶と電子受容性分子結晶の接触界面を作製し、その界面で生じる機能の探索と電荷移動現象の基礎研究を行った。用いた電子供与性分子は11種類、受容性分子は6種類とし系統的な調査を行った。その結果、機能発現の電気化学的な条件を見出すことに成功した。また構造的な条件の解明に迫るいくつかの結果が得られつつある。また、予想外の進展として、本手法が高移動度有機半導体材料の作製にも有用であることを見出した。高移動

度・すなわち高速処理が可能な半導体は、輸送機構としてバンド伝導を示すことが一般的である。本研究では、分子の接触によって本来ホッピング伝導を示していた有機半導体をバンド伝導体に変換することにも成功した。これは、本手法がユビキタスネットワークや有機エレクトロニクスの発展に大きく貢献できることを示す重要な結果となった。またいくつかの透明電極として有望な有機物の組み合わせを見出した。これは現在太陽電池やエレクトロルミネセンス素子に用いられる透明電極の材料となるインジウム の代替となりうると期待している。更に、低い印加電圧での高抵抗状態と高い印加電圧の低抵抗状態のスイッチングを示す界面を発見し、有機物の接触界面で生じる新たな機能を見出している。更には有機Mott絶縁体結晶との接触も行い、電子状態を変化させることにも成功している。これらの界面で生じる電荷移動現象の系統的な調査結果をまとめたものが、学術誌に掲載された。更にフランス・ボルドーにて開催された有機エレクトロニクスに関連する国際会議ICOE-2018に参加し、本研究の発見を報告した。本会議はボルドー大学の准教授であるギヨーム・ワンツ博士がChairmanを務める、若手向けの性格が強い会議となっている。会議には、米国・欧州・アフリカ・アジアなど17か国から100名以上の若手研究者が集まった。彼らは各国を代表する若手研究者であり、将来的に有機エレクトロニクスの研究分野を牽引するリーダーとなりうる。そのような未来のリーダーらによって、高性能な有機トランジスタや太陽電池、折り曲げ可能なセンサー、その他次世代半導体デバイスとして有望な化合物の合成法など、高性能次世代半導体デバイス作製に向けた様々な講演が行われた。私も本会議の口頭講演等を通じて人的なネットワーク形成を行うことができた。

－以下割愛－