

研究報告集

第4集

2022年9月

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

研究報告集 第4集発刊によせて

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
理事長 辻 理

この度、第4回（2020年度）研究助成金を贈呈した研究者の方々による研究成果を収録した「研究報告集」を発刊いたしました。ご高覧いただければ幸いです。

2016年4月1日、サムコ株式会社の掲げる「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下、新たな薄膜技術分野へ挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成、顕彰を行い、広く世界に通用する基礎・応用研究及び人材育成に支援することを願い、一般財団法人 サムコ科学技術振興財団を設立いたしました。研究助成事業は本年で第6回を迎える、第1回から合わせて総勢32名に総額6,400万円を助成するに至っております。これも、ひとえに皆様方のご理解とご協力の賜物と厚くお礼申し上げます。また、審査に携われました 村上正紀選考委員長を始めとする選考委員の先生方には、心よりお礼を申し上げます。

振り返れば、第4回目となる研究助成の募集には、新型コロナウイルス感染症が世界中で猛威を振るう中、全国の大学等高等研究機関、公的研究機関に所属する82名の研究者から応募があり、引き続き、薄膜・表面・界面に関する若手研究者の期待の大きさを感じました。その研究レベルは非常に高く、選考委員による審査も困難を極めましたが、最終5名の受領者を採択させていただきました。受領者5名の皆様には、2020年9月9日、京都リサーチパークにて開催した“第4回 研究助成金贈呈式および記念講演”にて研究助成金を贈呈いたしました。助成期間を終了された受領者の皆様には、研究助成金を最大限に活用し、当財団の受領者に相応しい研究成果を残していただいたことを大変嬉しく思います。また、国立研究開発法人物質・材料研究機構 理事長 橋本和仁様を講師にお迎えした記念講演では、「いろいろな分野へチャレンジ～新分野開拓は難しくない～」をテーマに、受領者の皆様へ熱いエールを頂戴いたしました。受領者の更なる研究の推進、成果の普及に努められることを大いに期待しております。

当財団の研究助成事業に対し、過年度から大変多くのご応募をいただきております。その結果、高い倍率が続いており、過去の助成件数では不十分と考えておりました。つきましてはこの度、私 辻 理 と実兄である 辻 猛 が合計20万株のサムコ株式をサムコ科学技術振興財団に寄贈し、運営財源を拡充いたしました。財源を十分に活用し、一層の若手研究者の研究支援を実施する所存であります。今後も皆様のご指導とご支援をお願い申し上げます。

2022年9月

第4回 研究助成の選考にあたって

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
選考委員長 村上 正紀

この度、第4回 研究助成金の受領者の方々による「研究報告集」を発刊できることを大変喜ばしく思います。

第4回の選考にあたっては、下記8名の選考委員で審査させていただきました。第4回は全国37の研究機関から82名の応募がありました。申請された研究内容はどれも将来を見越した画期的な内容であり、審査を通じて薄膜等の研究分野における日本の若手研究者のレベルの高さを感じるとともに、同研究分野の更なる発展可能性を感じることが出来ました。このように大変質の高い応募ばかりで選考は困難を極めましたが、受領者5名を選考いたしました。

本研究助成の成果により、受領者の皆様の研究が一段と発展し、薄膜技術分野をはじめ、日本の科学技術立国の構築に果敢に挑戦していただくことを大いに期待しております。

第4回 研究助成 選考委員（8名）

選考委員長	村上 正紀	立命館大学 特別研究フェロー 京都大学 名誉教授
選考副委員長	辻 理	サムコ株式会社 代表取締役会長
委 員	牧野 圭祐	特定非営利活動法人京都コモンズ理事長 京都大学 名誉教授
委 員	鈴木 彰	京都工芸繊維大学 産学公連携推進センター 特任教授 京都大学 オープンイノベーション機構 アドバイザー
委 員	川上 養一	京都大学大学院 工学研究科 教授
委 員	堀 勝	名古屋大学 低温プラズマ科学研究中心長 教授
委 員	年吉 洋	東京大学生産技術研究所 教授
委 員	小山二三夫	東京工業大学 科学技術創成研究院 教授

（所属は2022年7月時点）

目 次

第4回（2020年度）研究成果報告書（5件）

酸化ガリウム高電子移動度トランジスタのノーマリオフ化 ······ 1
筑波大学 数理物質系 助教 奥村 宏典

「匂い分子」を選別・可視化する人工嗅覚受容体の創製 ······ 8
九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授 小野 利和

光照射のON-OFFで界面の接着力を制御する機能薄膜材料の開発 ······ 17
京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 准教授 齊藤 尚平

高温単分子情報記録を可能とする新規材料開発 ······ 27
広島大学 大学院先進理工系科学研究所 教授 西原 祐文

三重項励起子のリサイクルによる高性能な有機半導体レーザーの実現 ······ 35
九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
准教授 松島 敏則

第4回（2020年度）
研究成果報告書

研究課題 Research Project	酸化ガリウム高電子移動度トランジスタのノーマリオフ化 Normally-off operation of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ high-electron mobility transistors		
研究代表者 Research leader	奥村 宏典 Hironori Okumura		
所属機関名 Affiliation	筑波大学 数理物質系 University of Tsukuba	役職名 Position	助教 Assist. Prof.
共同研究者 Collaborator	トラオレ アボライ Aboulaye Traore		
所属機関名 Affiliation	筑波大学 数理物質系 University of Tsukuba	役職名 Position	助教 Assist. Prof.

・研究概要 (Abstract)

地球温暖化抑制に向けて、低消費電力を担う高出力素子の普及が急務である。酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、絶縁破壊電界強度が高く、高出力素子用材料として優れているだけでなく、溶融成長によりバルク結晶の低価格化および大面積化が比較的容易な材料である。本研究では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いたノーマリオフ高電子移動度トランジスタ動作に向けて、p型ゲート酸化膜とゲートリセス構造と利用を試みた。p型酸化膜として Cu_2O に着目し、スパッタリング法を用いて Ga_2O_3 基板上に $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 単結晶膜を得ることに成功した。また、プラズマ援用分子線エピタキシ法により、導電性 Si ドープ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜を作製した。今回、世界初の試みとして SiO_2 をドーパント用原料に用いた。得られた Si ドーピング技術を利用して、ゲートリセス型($\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$) HEMT を作製したところ、ノーマリオフ化に成功した。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is one of the promising materials owing to its wide band gap and predicted high breakdown electric field. Bulk $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ can be grown by highly scalable, low-cost, melt-based methods. A $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal has a thermodynamically stable monoclinic structure (b-axis unique) belonging to the space group C2/m. In this work, we fabricated the ($\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ high electron mobility transistors with p-type dielectric material and recess structure under a gate electrode. As p-type dielectric material, we used Cu_2O . Cu_2O (111) single crystal was deposited on Ga_2O_3 (001) substrate using RF sputtering. Additionally, we homoepitaxially grew n-type $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) with SiO_2 material using plasma-enhanced molecular-beam epitaxy. The ($\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$) HEMT with gate-recess structure showed a normally-off operation.

・研究目的

地球温暖化抑制に向けて、低消費電力を担う高出力素子の普及が急務である。現在使われている Si 素子は、物性値の理論限界に近づいており、更なる高性能化に向けて新しい半導体材料の利用が着目されている。低損失かつ高耐圧の素子を実現するには、高い絶縁破壊電界強度をもつ材料が優位である(図 1)。新規材料として、炭化珪素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、ダイヤモンドが着目されている。中でも Ga_2O_3 は、絶縁破壊電界強度が高く(8 MV/cm)、高出力素子用材料として高い潜在力を持つ。また、溶融成長により Ga_2O_3 バルクを作製できるため、高温高圧

下で作製する SiC や GaN バルクよりも、大幅な低価格化および大面積化が期待されている。

Ga_2O_3 は、結晶多型であり、熱的に最も安定なのは β ガリア構造である。 $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ は、多数のへき開面を有し、結晶面方位によって結晶成長の速度が異なる。(001)面および(-201)面において、導電性および半絶縁性の 4 インチ基板が市販されており、既に 6 インチ基板が開発段階にある。(001)面および(-201)面の結晶成長速度は比較的小さくなるものの、ハライド気相成長(HVPE)法を用いることで、素子作製に必要な成長速度とドーピング濃度制御が実現できている。 $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ (001)ショットキー障壁ダイオード(SBD)の開発が進んでいる。一方、(010)面は、市販の試料サイズが小片に限られるものの、成長速度が大きいため、分子線エピタキシ(MBE)法や有機金属気相成長(MOCVD)法を用いても素子作製に必要な成長速度が得られることから、これまで、様々な $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ 素子研究で用いられてきた。高耐圧 $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ (010)素子として、1 kV 以上の絶縁破壊電圧(V_b)を有するショットキー接合ダイオード(SBD)[1]や Fin 構造電界効果トランジスタ(FET) [2]が報告されている。高耐圧 Ga_2O_3 素子の開発は、既に産業界にも波及し、急速に進んでいるが、 $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ 素子のオン抵抗はまだ高く、SiC 素子の理論限界に近付いてきた程度である。高性能 Ga_2O_3 素子の実現には、電子移動度の向上が不可欠である。

高い電子移動度を得る方法として、 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合を利用した高電子移動度トランジスタ(HEMT)構造がある。ヘテロ接合界面に高密度の電子が蓄積し、2次元電子ガス(2DEG)を形成する。2DEGは、ノンドープ層中に形成されるため、イオン化不純物散乱の影響がなく、高い電子移動度が得られる。しかし、HEMTはノーマリオフ動作であるため、素子故障時に電流が流れ続けて機器が暴走する恐れがある。本研究の目的は、ノーマリオフ動作可能な高性能 Ga_2O_3 素子を実現することである。

・研究内容・成果

HEMT をノーマリオフ化するには、ゲート電極下において、伝導帯エネルギーを相対的に上げることで 2DEG 形成を抑制すればよい。ノーマリオフ化の主な方法として、(a) p 型ゲート酸化膜と(b)ゲートリセス構造の 2 つが挙げられる(図 2)。p 型ゲート酸化膜は、ゲート電極下に p 型酸化物半導体を挟みこんだ構造である。ゲートリセス構造は、ゲート電極下の $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層を 2DEG 近くまでエッチングした構造である。本研究では、 $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いたノーマリオフ高電子移動度トランジスタ動作に向けて、p 型ゲート酸化膜とゲートリセス構造利用を試みた。

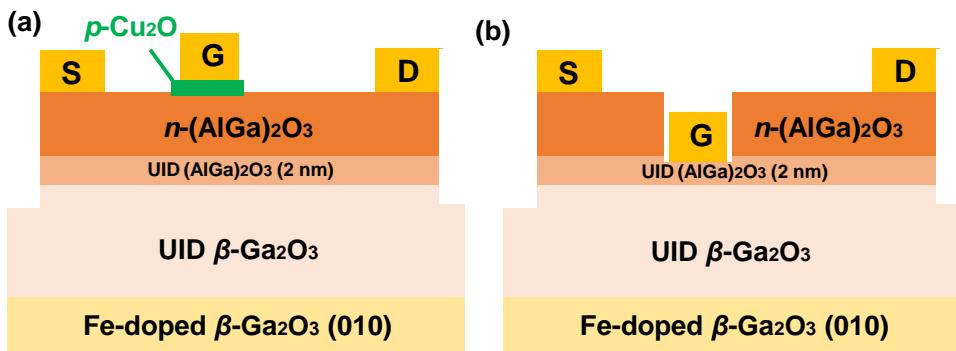


図 2: ノーマリオフ $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ HEMT の模式図: (a)p 型ゲート酸化膜, (b)ゲートリセス構造.

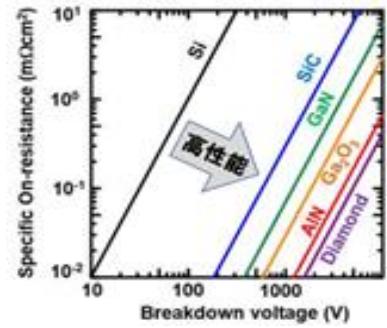


図 1: 各種半導体の絶縁破壊電圧とオン抵抗の関係.

(a) p 型ゲート酸化膜

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、アクセプタ不純物のイオン化エネルギーが大きく、p 型化が難しい材料である。そこで、ゲート酸化膜には、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 以外の半導体材料を利用する。p 型酸化物半導体として、NiO、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 Ir_2O_3 が知られている。中でも Cu_2O は、スパッタリング法や金属 Cu を酸化させる方法($2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$)により、容易に得られる。本研究では、RF スパッタリング法により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板および $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(001)$ 基板上への Cu_2O 堆積を試みた。

酸化銅を堆積する前に、Ar ガスおよび Ar プラズマを装置内に導入し、Cu 原料の表面酸化物を除去した。酸素ガスおよび Ar ガスを導入しながら高純度 Cu ターゲット(99.99%)をスパッタすることで、酸化銅を堆積した。堆積時の基板温度は 500°C 以下とした。酸化銅の結晶構造は X 線回折(XRD)装置(CuK α 線)により調べた。

プラズマ出力 60 W において、様々な酸素流量で堆積した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上酸化銅の XRD 測定結果を図 3 に示す。堆積条件を表 1 に示す。酸素流量が 3 sccm 以下の時、43.60° にピークが存在した。これは、酸素と反応していない Cu(111) 面によるものと考えられる。3.1 sccm の酸素流量の時、 Cu_2O 多結晶の(110)面(29.97°), (111)面(36.74°), (200)面(43.62°), (220)面(61.52°)に相当するピークが得られた。3.2 sccm より大きい酸素流量では、 $\text{CuO}(002)$ 面(35.84°)のピークが現れた。 $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CuO}$ の反応および $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CuO}$ の再形成により得られたものと考えられる。

Table 1. Sputtering parameters for the growth of Cu_2O by tuning the oxygen flowrate

Target	Gas flowrate (sccm)		Deposition time (min)	Substrate temperature (°C)	Power (Watt)
	O ₂	Ar			
Cu	1.0				
	2.7				
	3.0				
	3.1	9.9	40	500	60
	3.2				
	3.5				

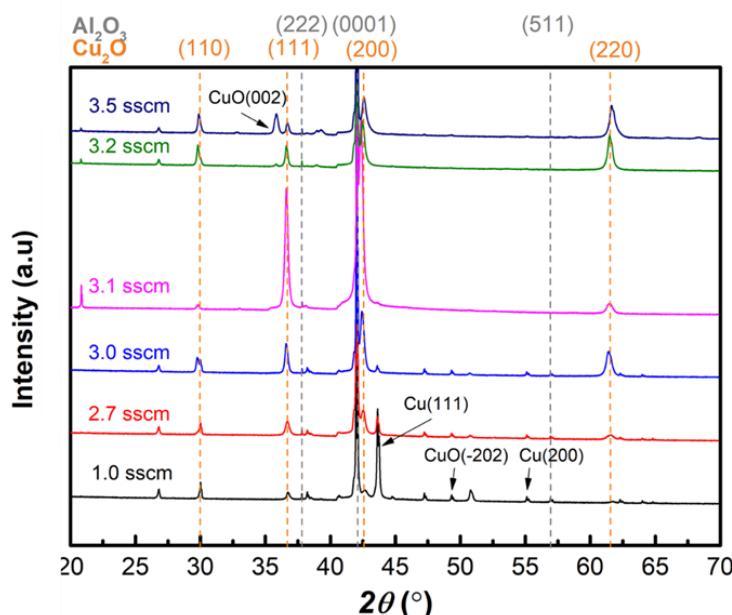


図 3: 様々な酸素流量で堆積した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上酸化銅の X 線回折パターン。

酸素流量 3.1 sccmにおいて、様々なプラズマ出力で堆積した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上酸化銅の XRD 測定結果を図 4 に示す。堆積条件を表 2 に示す。Cu₂O 多結晶に関するピークが得られたが、CuO 多結晶に関するピークは見られなかった。プラズマ出力を大きくするにつれて Cu₂O (111)面のピーク強度が増大した。プラズマ出力が大きい程、膜質が向上していると考えられる。

Table 2. Sputtering parameters for the growth of Cu₂O by various plasma power

Target	Power (Watt)	Gas flowrate (sccm)		Deposition time (min)	Substrate temperature (°C)
		O ₂	Ar		
Cu	10; 30; 60	3.1	9.9	40	500

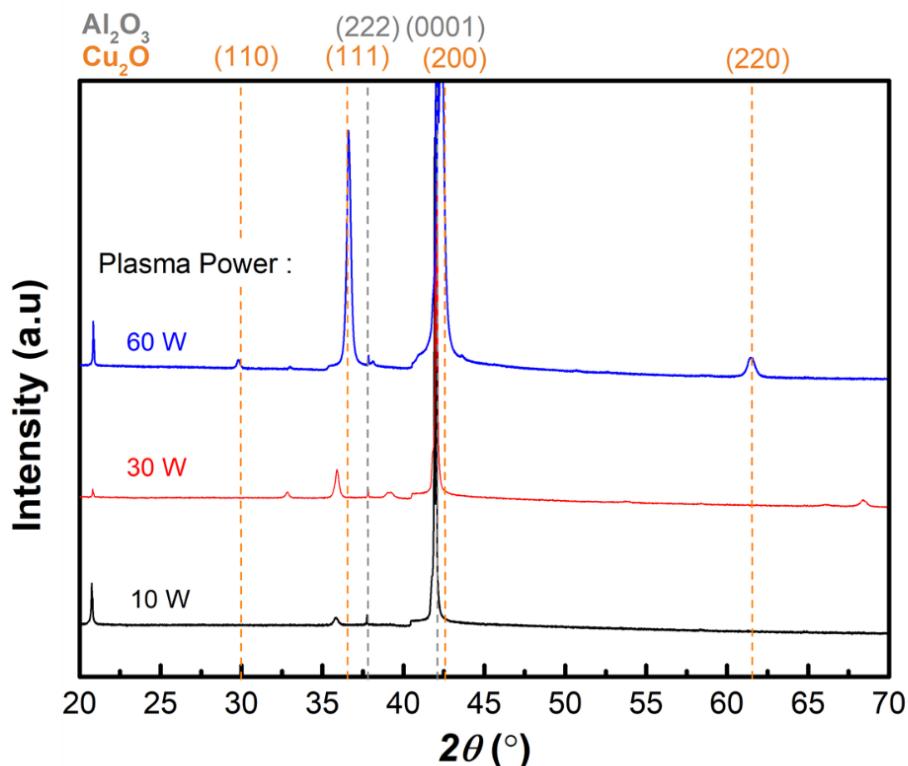


図 4: 様々なプラズマ出力で堆積した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上酸化銅の X 線回折パターン。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上で最適化した条件を用いて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上に酸化銅を堆積した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上酸化銅の XRD 測定結果を図 5 に示す。Cu₂O (111)面のみ、強いピークが得られた。これは、Cu₂O 単結晶が得られたことを示唆する。しかし、Cu₂O 膜のドライおよびウェットエッチング条件を確立できず、本助成期間内では、Cu₂O の電気的特性評価および Cu₂O ゲート酸化膜を用いた HEMT 作製に至らなかった。

(b) ゲートリセス構造

これまで、プラズマ援用 MBE (PAMBE)法により、n型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ および $\beta\text{-}(AlGa)_2\text{O}_3(010)$ 結晶成長を行ってきた[3-8]。0~20%の Al 組成制御および $10^{18}\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の Sn ドナー濃度制御に成功している。Sn ドナーは濃度制御しやすいものの、Si ドナー(~30 meV)と比較して、イオン化エネ

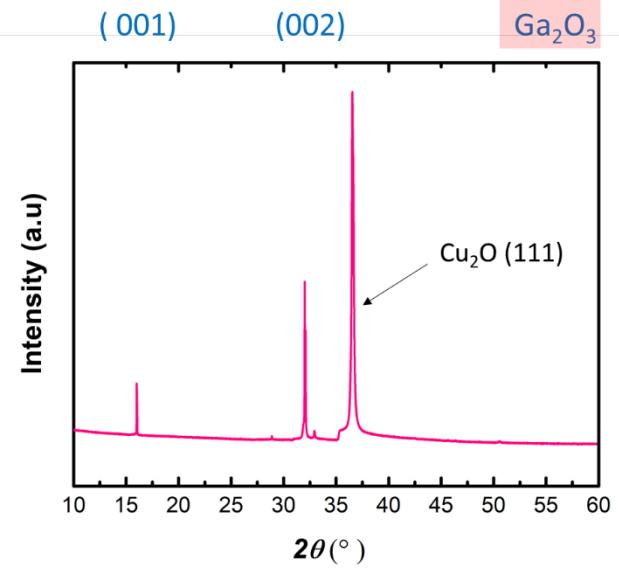


図 5: β -Ga₂O₃(001)基板上酸化銅の X 線回折パターン.

ルギーが比較的大きく(~ 70 meV)、高い電子濃度が得られ難い。今回、HEMT の電子供給層に Si ドープ(AlGa)₂O₃層を用いることを試みた。MBE 法で酸化物半導体を結晶成長する場合、原料供給セルの Si 原料の表面が酸化されてしまい、Si 濃度の正確な制御が難しいという課題があった[7]。そこで、本研究では、n 型(AlGa)₂O₃結晶成長に、SiO₂を原料として用いることを世界で初めて試みる。また、得られた Si ドープ(AlGa)₂O₃層を用いて、図 2(b)に示す構造を有する(AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ HEMT を作製する。

半絶縁性 β -Ga₂O₃(010)基板上に PAMBE 法により、210 nm 厚の n 型 Ga₂O₃層を結晶成長した。MBE チャンバー内に導入する前に、試料をアセトンおよびアイソプロパノールで洗浄した。原料として、高純度酸素ガス(99.99995%)および液状 Ga(99.9999%)を用いた。RF プラズマにより励起上酸素として用い、結晶成長時の酸素プラズマ出力と流量は、200 W および 0.5 sccm とした。Si ドーパントは、固体 SiO₂(99.99%)を加熱して照射した。酸素供給時の MBE チャンバー内の圧力は 1×10^{-3} Pa 程度である。結晶成長温度は 720°C とし、成長速度は 7 nm/min であった。不純物濃度は二次イオン質量分析法(SIMS)により調べた。Si ドープした Ga₂O₃膜に Ti(20 nm)/Au(50 nm)電極を堆積後、窒素雰囲気において 550°C で 1 分間合金化させ、TLM 法により膜の抵抗率を調べた。

SiO₂のフラックスと Ga₂O₃膜中の Si 濃度の関係を図 6(a)に示す。SiO₂フラックス量と共に Si 濃度が増加しており、効率よく Si が Ga₂O₃ 膜中に取り込まれていると言える。Si 濃度として、 $10^{17} \sim 10^{18}$ cm⁻³ の範囲で制御可能であることが分かった。

様々な濃度の Si をドープした Ga₂O₃膜の抵抗率を図 6 (b)に示す。 3×10^{17} cm⁻³ 以上の Si 濃度で良好なオーム接觸が得られた。Si 濃度を増やすにつれて比抵抗および接触抵抗率ともに低減した。これは、電子濃度の増大と電極/ Ga₂O₃ 界面における空乏層幅低減によるものと考えられる。SiO₂原料を用いることで、200 Ωcm 程度の小さい比抵抗および 10^{-5} Ωcm² 以下の小さい接触抵抗率を得ることに成功した。これは、SnO₂ ドーパントを用いた時とほぼ同等の値であり、その際のドーパント濃度は一桁以上小さい。一方、 7×10^{17} cm⁻³ 以上の Si 濃度では、比抵抗および接触抵抗率ともに急激に増大した。これは、高い Si 濃度により、電子補償欠陥が生成されたと考えられる。以上より、SiO₂原料を用いることでもドナー濃度を制御良く設定でき、n 型導電性が得られることが分かった。

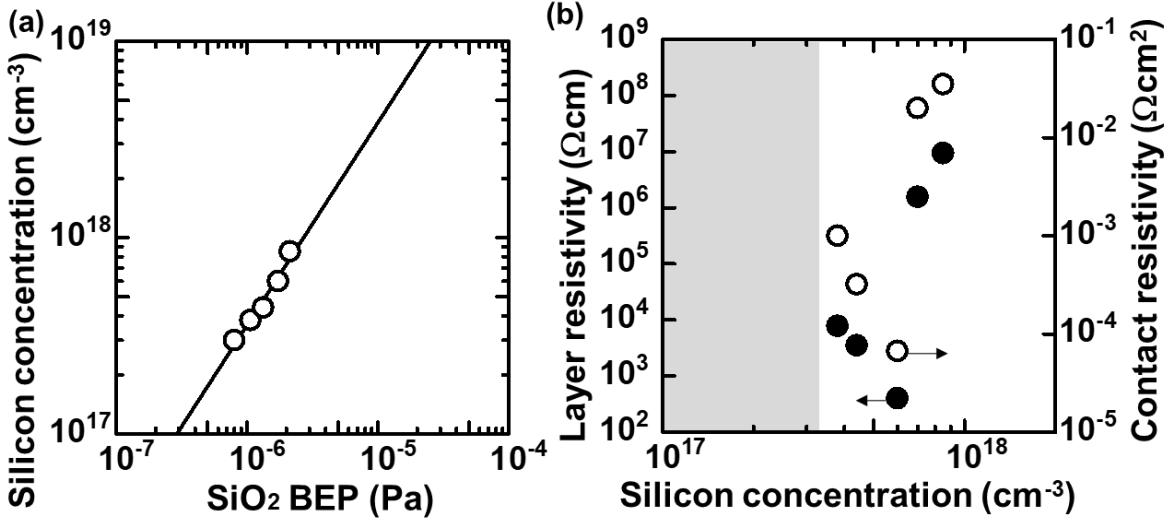


図 6: (a) SiO_2 のフラックスと Ga_2O_3 膜中の Si 濃度の関係. (b) Si 濃度と Ga_2O_3 膜の比抵抗および接觸抵抗値率との関係.

作製したゲートリセス型 HEMT の素子構造を図 7 に示す。半絶縁性 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ 基板上に PAMBE 法により、210 nm 厚のノンドープ(UID) Ga_2O_3 層、2 nm UID-($\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$)₂O₃ スペーサー層、28 nm 厚の n 型($\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$)₂O₃ (Si 濃度: $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 電子供給層を結晶成長した。 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 中の Al 組成は高い方が望ましいが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に Al_2O_3 を混ぜる際、Al 組成 20% で固溶限界に達する。また、 Ga_2O_3 基板に対して $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層が格子緩和すると、高密度の欠陥導入が懸念されるところから、Al 組成 15% の $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層を用いた。スペーサー層は、ゲート漏れ電流低減のために設けた。ソース/ドレイン電極には Ti(20 nm)/Au(50 nm) 電極を堆積後、窒素雰囲気下 550°C で 1 分間熱処理を行い、ゲート電極には Ni(20 nm)/Au(50 nm) 電極を用いた。メサエッティングおよびゲートリセスには、塩素系 ICP-RIE (サムコ社製 RIE-400iPS) を用いた[5]。

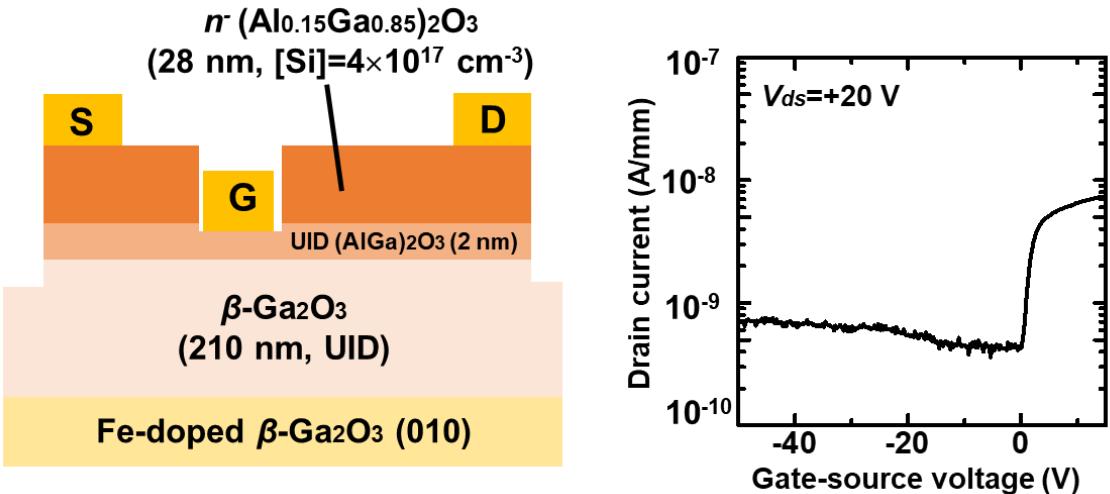


図 7: 作製したゲートリセス構造を有する $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ HEMT の模式図とドレイン電流-ゲート電圧特性.

HEMT のドレイン電流-ゲート電圧特性を図 7 に示す。ゲート電圧が 0 V の時から電流が立ち上がりつておらず、ノーマリオフ特性を得ることに成功した。しかし、on/off 比が 10 度しかない。実用的な素子実現には、更なる電流の増大が不可欠である。

・今後の取り組み・まとめ

今回、スパッタリング法を用いて Ga_2O_3 基板上に Cu_2O (111) 単結晶膜を得ることに成功した。しかし、 Cu_2O 膜の電気的特性評価には至っていない。HEMT の p 型ゲート酸化膜として利用するためには、ホール効果装置を用いた導電性の確認および電流-電圧特性による電気抵抗率を調べる必要がある。正確な電気的特性評価には、エッチング技術が不可欠である。 Cu_2O は、現在の条件では薬液にもドライエッチングにも耐えられておらず、所望の形状制御が実現できていない。今後、エッチングの最適条件を模索することで、 Cu_2O 膜の電気的特性評価だけでなく、 Cu_2O 膜を HEMT のゲート酸化膜にも利用予定である。

HEMT 作製に当たっては、プラズマ援用分子線エピタキシ法により、導電性 Si ドープ $\beta\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$ 膜の結晶成長を行った。ゲートリセス型 Si ドープ $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ HEMT を作製したところ、ノーマリオフ化に成功した。しかし、動作電流が小さく、実用性に乏しい。電子供給層の Si 濃度を増やし、電子供給層やスペーサー層の膜厚と Al 組成を最適化することで大電流化を図る。ダブルヘテロ接合により、チャネル層の上下からキャリアを注入することも効果的である。

今後、ゲートリセス構造と P 型ゲート酸化膜と併用し、最適な素子構造を提案する。また、ゲート電極上に Field Plate を形成することで、ゲート電極直下に集中する電界を緩和させ、高耐圧化を図る。将来的には、低価格で大面積化が比較的容易な(001)面方位を用い、有機金属気相成長(MOCVD)法による高耐圧ノーマリオフ $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ HEMT の作製を目指す。低価格かつ高性能な高出力素子が実現できれば、低炭素社会実現に一役買うことができるだろう。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。素子作製および電気的特性評価には、筑波大オープンファシリティおよび産業総合技術研究所ナノテクプラットフォームにある共用装置を用いた。

・参考文献

- [1] K. Konishi et. al., APL 110, 103506 (2017).
- [2] W. Li et. al., IEEE EDL 41, 107 (2020).
- [3] H. Okumura et. al, APEX 7, 095501 (2014).
- [4] H. Okumura et. al., JJAP 58, SBBD12 (2019).
- [5] H. Okumura et. al., JJAP 58, 120902 (2019).
- [6] H. Okumura, et. al., JJAP 59, 075503 (2020).
- [7] A. Traore et. al., JJAP 60, SBBD15 (2021).
- [8] H. Okumura, et. al., JJAP 60, 065504 (2021).

研究課題 Research Project	「匂い分子」を選別・可視化する人工嗅覚受容体の創製 Creation of artificial olfactory receptors that select and visualize odor molecules.		
研究代表者 Research leader	小野 利和 Toshikazu ONO		
所属機関名 Affiliation	九州大学大学院工学研究院 Grad. Sch. of Eng. Kyushu Univ.	役職名 Position	准教授 Associate Prof.

・研究概要 (Abstract)

ヒトや動物の鼻に存在する嗅覚受容体は、何十種類もの混合気化物質の組成と強度の相違・類似性を「匂い」という尺度で評価する「匂いセンサ」として機能する。しかし「匂い」は感性として取り扱われることが多く、科学的に定量、定性できる量として、匂いを定義する方法は困難である。本研究では、ナノ空間を持つ有機色素の系統的な合成を行い、「匂い分子を選別・可視化する人工嗅覚受容体」の創製を目的とした。具体的には、人工嗅覚受容体として、電子不足なナフタレンジイミド誘導体と電子豊富な芳香族分子を共有結合で架橋したドナー・アクセプター・ドナー分子の系統的な合成を行った。その中で、ナノ空間を持つ有機色素を選抜し、そのナノ空間に有機小分子が取り込まれることで特異な光吸収や発光特性変化を示す色素群の調製に取り組んだ。最終的には、分子サイズセンサ能の高感度化や種類の増大を通じて食品、化粧品、環境計測、セキュリティ、医療分野への貢献を目的とする。

Olfactory receptors in the noses of humans and animals function as "odor sensors" that evaluate differences and similarities in the composition and intensity of dozens of different vapor molecules as "smell. However, the smell is often treated as a sensation, and it is difficult to define smell as a quantity that can be quantitatively and qualitatively evaluated scientifically. In this study, we aim to create "artificial olfactory receptors that select and visualize odor molecules" through the systematic synthesis of organic dyes with nanospaces. We synthesized donor-acceptor-donor type triad molecules that are covalently cross-linked between electron-deficient naphthalene diimide derivatives and electron-rich aromatic molecules as artificial olfactory receptors. Among them, we have selected organic dyes with nanospaces and prepared a group of dyes that exhibit specific optical absorption and emission property changes when small organic molecules are incorporated into the nanospaces. This study should contribute to the fields of food, cosmetics, environmental measurement, security, and medicine by increasing the sensitivity and variety of molecular size sensors.

・研究目的

空気中には、環境から放出された数えきれない種類の揮発性有機化合物(VOCs)が含まれている。ヒトや動物の鼻には、この中に含まれる「匂い分子」に対する化学センサとして「嗅覚受容体」と呼ばれるタンパク質が存在する。例えばヒトは約400種類の嗅覚受容体を駆使して、数十万とも言われる匂い分子を、ppm や ppb 未満の濃度で嗅ぎ分ける能力を有する。しかし匂い分子と嗅覚受容体との吸着や結合様式が殆ど理解されておらず、嗅覚は五感（視覚、聴覚、触覚、味覚、嗅覚）の中でも、謎に包まれたセンサ機能である。嗅覚受容体は、低濃度・多成分の混合体である匂い分子を気相／固相界面で分子認識を行い、脳にシグナル伝達を行う。類似の現象を人工系で実現することができれば、「匂いセンサ」として、食品、化粧品、環境計測、セキュリティ、医療に応用可能なシステムの実現が期待できる。嗅覚受容体そのものを扱う生物学者でなく、分子を扱う有機化学学者からの「人工嗅覚受容体」の創製に関する研究は、ほぼ皆無に等しいのが現状である。

そこで本研究では、有機化学者の立場から、ナノ空間を有する有機色素の系統的な合成を実施した。具体的には、ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の系統的な合成を通じて、固体中（結晶中）でナノ空間を有し、かつ呈色や発光を示す材料（人工嗅覚受容体）の選抜を行った。そして様々な有機小分子の吸脱着を通じ、分子のコンホメーション変化に伴う呈色および発光色変化を示す材料の選抜を行った。特に気相／固相界面での吸着ダイナミクスは、「匂い分子」のサイズ、水素結合、静電相互作用、疎水性相互作用、双極子モーメント等により大きく変化すると考えられ、「匂い分子を選別・可視化する人工嗅覚受容体」の選抜を構造と光学特性の観点から明らかとする。

・研究内容・成果

1. ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の合成

本研究で提案する人工嗅覚受容体のプラットフォームとして、ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子を提案している。しかし、具体的にどのような分子設計が適しているかを探るには、系統的な分子合成が必須であった。そこで電子不足なナフタレンジイミド部位を有する化合物1を前駆体として、種々の酸クロライドとの縮合反応を行うことにより、様々な電子豊富な芳香族部位を有する新規化合物2-12の合成を行った（図1）。これら分子設計はDFT計算を用いる事により、適度なドナー・アクセプター相互作用が生じると考えられる分子の組み合わせを検討した。実際、合成して得られた化合物は元素分析により同定を行うとともに、化合物4を除くすべての化合物にて、単結晶X線構造解析による同定に成功した。

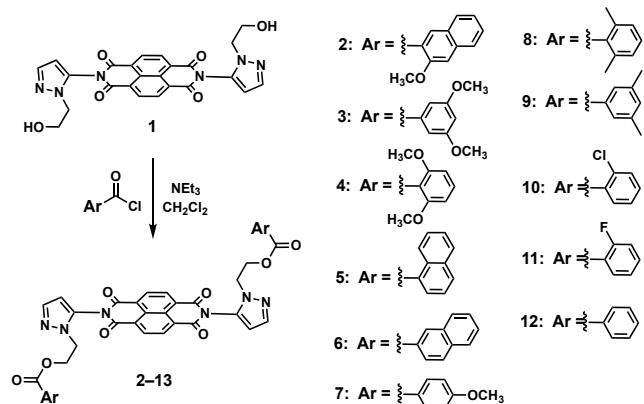


図1. ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の合成

2. ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の光学特性

得られた化合物 2-1-2 の固体中（結晶中）における光学特性評価を行った。化合物 2-1-2 は希薄溶液中では、無色透明であり、紫外光照射下でもほとんど発光特性を示さなかった。一方で、化合物 2-1-2 は、DMF もしくは DMF/メタノール混合溶媒から再結晶すると、その分子構造の違いによって、鮮やかな呈色および、紫外光照射下において青色、緑色、黄色、橙色、赤色とフルカラーの固体発光を示すことが明らかとなった。図 2 には、得られた結晶 (C_n 、および $C_n \cdot \text{Guest}$) で見られた代表的な結晶材料の光学特性を示す。例えば化合物 2 から得られる結晶 (C_2) は、赤色に呈色とともに、赤色発光を示した。これは固体中でナフタレンジイミドとメトキシナフタレンがドナー・アクセプター相互作用を生じていることを強く示唆するものである。また化合物 3 から得られる結晶 ($C_3 \cdot \text{DMF}$) は、再結晶溶媒に用いた DMF が、化合物 3 が形成するナノ空間中に DMF が取り込まれた材料であり、橙色に呈色、橙色発光を示した。同様に化合物 C_6 、 $C_7 \cdot \text{DMF}$ 、 C_8 、 C_{10} のように、分子構造の違いにより結晶の呈色と発光色が鮮やかに変化した。いずれも結晶中におけるドナー・アクセプター相互作用の強さの違いに起因するものと考えられる。

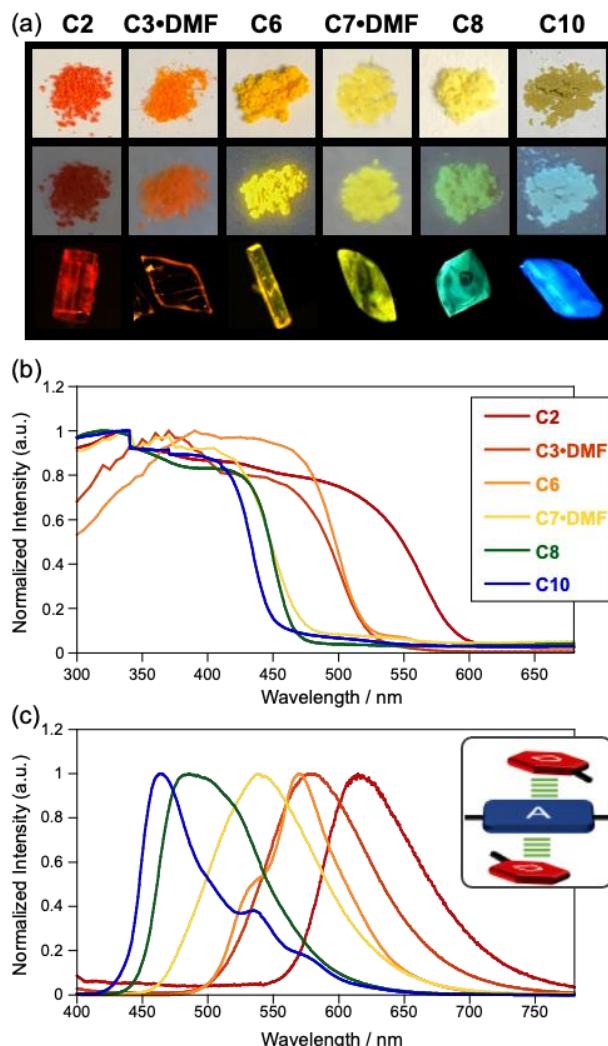


図2 折り尺型分子の結晶 (C_n および $C_n \cdot \text{Guest}$) の光学特性 (a) 蛍光顕微鏡写真、励起光は 330-380 nm、(b)拡散反射スペクトル、(c)発光スペクトル。励起光は 370 nm。

詳細な光学特性評価として、得られた結晶の拡散反射スペクトルおよび発光スペクトルの結果を図2 (a,b) に示す。ドナー性の大きい芳香族を有する化合物2や3の結晶ではより長波長領域に光吸収を示し、発光特性を示すことが明らかとなった。また結晶中における発光量子収率測定を行ったところ、0.5–8.4%であった。発光寿命測定を行ったところナノ秒オーダーであったことから、これらの発光種は蛍光発光であることが示唆された。以上のように、ドナー・アクセプター・ドナーワン子の系統的な合成により、固体中で興味深い光学特性を示す分子群の創出が可能となった。

3. ナノ空間を有する折り尺型分子が示すゲスト交換挙動

合成を行った折り尺型分子(2–12)の中で、再結晶溶媒(ゲスト分子)が取り込まれて結晶化した分子は、化合物3と化合物7と化合物12の3つであった。なかでも結晶中において、ドナー・アクセプター相互作用を生じ、興味深い光学特性を示した結晶はC3·DMFとC7·DMFの2つであり、C12·DMFは可視光領域に呈色も発光も示さなかった。そこでC3·DMFとC7·DMFの結晶に注目し、再結晶溶媒(DMF)とは異なるゲスト分子と交換することにより、結晶においてドナー・アクセプター相互作用の変化が生じ、結果として光学特性変化を生じうるのではないかと考えた。具体的には、C3·DMFとC7·DMFの結晶を、メタノール、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、THF、酢酸エチル、ヘキサンの溶媒中に浸漬することにより、結晶中のゲスト交換を試みた。結果として、C3·DMF、C7·DMFの両者の結晶とともに、各種溶媒に浸漬しても溶解する挙動は観測されなかった。なかでもC7·DMFでは、各種溶媒に浸漬することにより、見た目の変化や発光色変化が目視で観測されたため、詳細な評価を行うことにした。具体的には、C7·DMFの結晶(20mg程度)をサンプル管に置き、そこに各種溶媒10mLを加えた直後に、落射型の蛍光光度計を用いて、10分ごとに蛍光スペクトル測定を行った。s 180分までのインターバル測定を行った結果を図3 (c) に示す。メタノール、アセトン、ジクロロメタン、酢酸エチルに浸漬した際に、発光強度の増大と発光波長のシフトが観測された。メタノールでは発

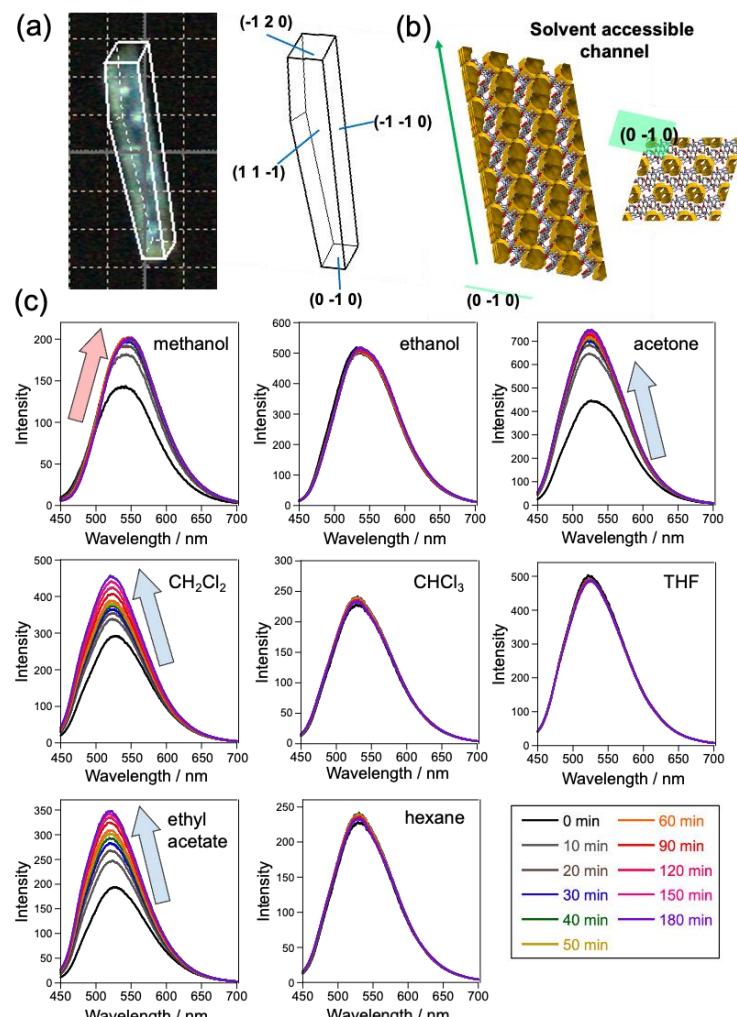


図3.(a, b) C7·DMF の結晶構造。ゲストが存在するところに1次元ナノチャネルが観測される。(c) C7·DMF を各種溶媒に浸漬した際の発光挙動のインターバル測定。励起光は370nm。

種溶媒に浸漬しても溶解する挙動は観測されなかった。なかでもC7·DMFでは、各種溶媒に浸漬することにより、見た目の変化や発光色変化が目視で観測されたため、詳細な評価を行うことにした。具体的には、C7·DMFの結晶(20mg程度)をサンプル管に置き、そこに各種溶媒10mLを加えた直後に、落射型の蛍光光度計を用いて、10分ごとに蛍光スペクトル測定を行った。s 180分までのインターバル測定を行った結果を図3 (c) に示す。メタノール、アセトン、ジクロロメタン、酢酸エチルに浸漬した際に、発光強度の増大と発光波長のシフトが観測された。メタノールでは発

光波長の長波長シフトが観測されたのに対し、アセトン、ジクロロメタン、酢酸エチル中では発光波長の短波長シフトが観測された。これら挙動は、ゲスト交換が生じることで引き起こされた光学特性変化であると考えられる。一方で、エタノール、クロロホルム、THF、ヘキサン中に C7·DMF を浸漬しても、発光強度も発光波長シフトも観測されなかった。特に興味深い点としては、メタノールとエタノール、ジクロロメタンとクロロホルムのように分子構造の似通った分子において異なる挙動を示すことであり、分子サイズを見分けていることが示唆された。

なぜゲスト交換が起こるのか？に関しては、C7·DMF の単結晶構造を議論することで明らかとなつた。図 3(a, b)にその詳細を示す。C7·DMF は結晶中において、DMF が存在する場所に(0, -1, 0)面から 1 次元ナノチャネルが形成されている。すなわち C7·DMF の結晶は、電子不足なナフタレンジイミド部位と電子豊富なアニソール部位が分子間でドナー・アクセプター相互作用を“節”として有する結晶であるとともに、1 次元チャネルを形成し、そこに溶媒分子を取り込み安定化している多孔性有機結晶であることが示唆された。そのため各種溶媒に浸漬することで DMF とゲスト交換を生ずる事が可能となる。ゲスト交換が生じることにより、相対的なドナー・アクセプター相互作用が変化することにより、光学特性変化が生じたものと考えられる。1 次元チャネルは分子レベルのサイズであり、そのため、先述したような分子ふるいの効果が観測されたと考えられる。結晶が溶解せずゲスト交換のみが生ずるという挙動は、有機結晶としては非常に珍しいものである。

5. ナノ空間を有する折り尺型分子が示すゲスト交換による単結晶単結晶相転移

従来知られているドナー・アクセプター結晶は、電荷分離に由来する硬い結晶であることが常識であったが、今回見いだされたドナー・アクセプター結晶は、適度な電荷移動錯体に由来するため、ゲスト交換を生じるなど柔らかい結晶であることが示唆された。またゲスト交換に伴い光学特性変化が生ずる挙動が非常に珍しいものであることが分かってきた。そこで先述したゲスト交換により、単結晶単結晶相転移が生ずるかを検討することとした。単結晶材料に対してある種の刺激を与えた前後でも結晶構造が維持されていることを確認刷るために、具体的には、C7·DMF をジクロロメタンに 1 週間浸漬させ、静置を行った。そして得られた結晶について単結晶 X 線構造解析を実施した（図 4）。

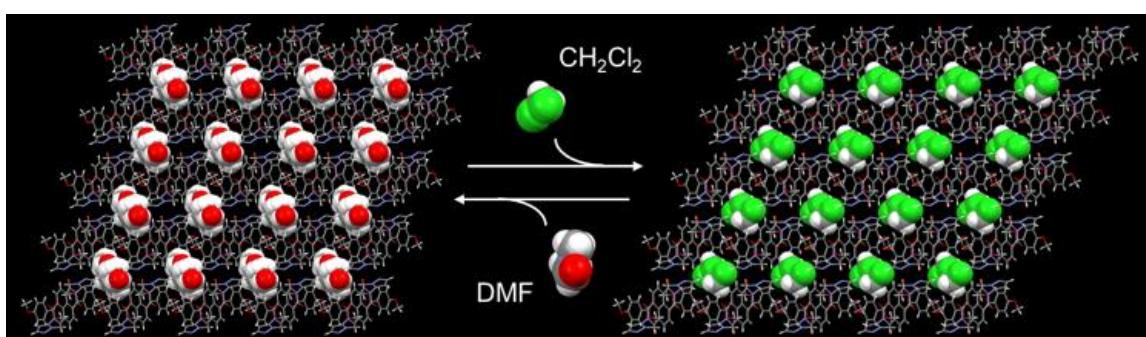


図 4. ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の
単結晶単結晶相転移

結果として、予想されたように DMF がジクロロメタンに交換された結晶 C7·CH₂Cl₂ を単結晶 X 線構造解析により同定することができた。我々の知る限りドナー・アクセプター結晶において、ゲスト交換において単結晶単結晶相転移を観測した初めての例である。同様の挙動は、酢酸エチル、メタノールを溶媒とした際にも観測され、酢酸エチルを含む結晶 (C7·EA) ではゲスト分子の

同定も可能であり、メタノールを含む結晶 ($C_7 \cdot CH_3OH$) ではゲスト分子の激しい DISORDER により、解析ソフト Olex2 の Solvent Mask を用いた解析を行った。ゲスト交換の確認は、ゲスト交換後の結晶を溶解し、 1H NMR 測定を行うことによっても行った。重要な点として、ゲスト交換が生ずることにより、結晶格子に変化が生ずることが確認され、ドナー・アクセプター間の距離や角度に変化が生ずることを明らかとすることことができた。

6. ゲスト交換に伴う吸収・発光メカニズムの解明

単結晶単結晶相転移にともなうゲスト交換を単結晶 X 線構造解析により確認することができ、それぞれのゲストが含まれた際のドナー・アクセプター間の距離や角度に関する分子の座標を得ることができた。そこでゲスト交換に伴う呈色・発光挙動変化のメカニズム解明を行うために DFT 計算を行った。計算を行うために光学特性に寄与していると考えられるドナーとアクセプターの部位を切り出しクラスターモデル (C_7+DMF , $C_7+CH_2Cl_2$, C_7+CH_3OH) を構築した後に、DFT および TD-DFT 計算を行った(図 5)。結果として、 $C_7 \cdot DMF$ からのゲスト交換により長波長シフトを示したメタノール、短波長シフトを示したジクロロメタンとともに、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に相当するエネルギーに良い一致が見られた。以上のことから、ゲスト交換に伴う結晶構造の僅かな変化により、ドナー・アクセプター相互作用に変化が生じた結果、光学特性変化が生ずるメカニズムであることが示唆された。

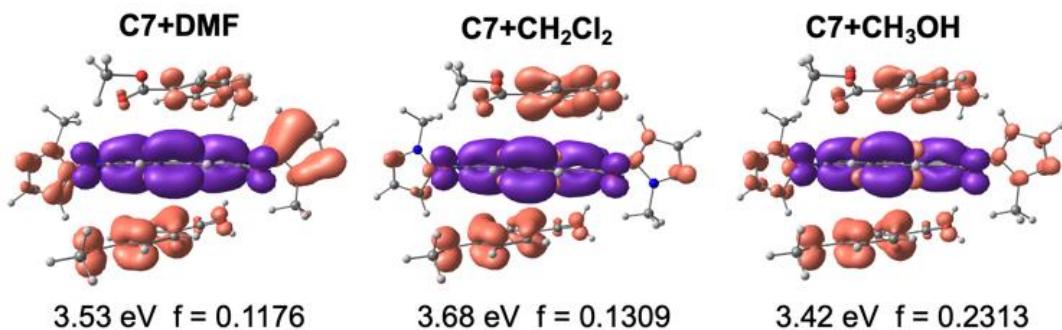


図 5. DFT 計算により明らかとなった $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移。

7. ゲスト交換に伴う単結晶単結晶相転移の 1 粒子観察

ゲスト交換による光学特性の変化を示す結果が得られたことで、単結晶粒子のゲスト交換挙動のその場観察が顕微分光法で実現できるようになった。 $C_7 \cdot DMF$ に CH_3OH を添加すると、5 分程度で発光色が黄色から橙色に徐々に変化した。一方、 CH_2Cl_2 を添加した場合は、1 分後に発光色が黄色から黄緑色に変化し、時間の経過とともに発光色の変化が顕著になった。これら一連の色調変化の間、単結晶の溶解や崩壊は見られず、単結晶単結晶総転移に伴うゲスト交換挙動が一粒子レベルで観察されたことが明らかとなった。また、 CH_2Cl_2 添加 92 分後に、結晶端から約 4 マイクロメートルの距離にある 8 等分点 1-8 で顕微鏡的な蛍光スペクトルを測定した。結晶の端で発光強度が強くなっている、 CH_2Cl_2 が結晶の端から結晶の長軸方向に内部へ拡散していることが示唆された。この結果は、単結晶 X 線構造解析で示唆された 1 次元チャネルの向きとよく一致する。最後に、 CH_2Cl_2 が結晶中を一時的に拡散すると仮定した結果、得られた拡散係数は $D = 1.5 \times 10^{-16} m^2 s^{-1}$ であることが明らかとなった。

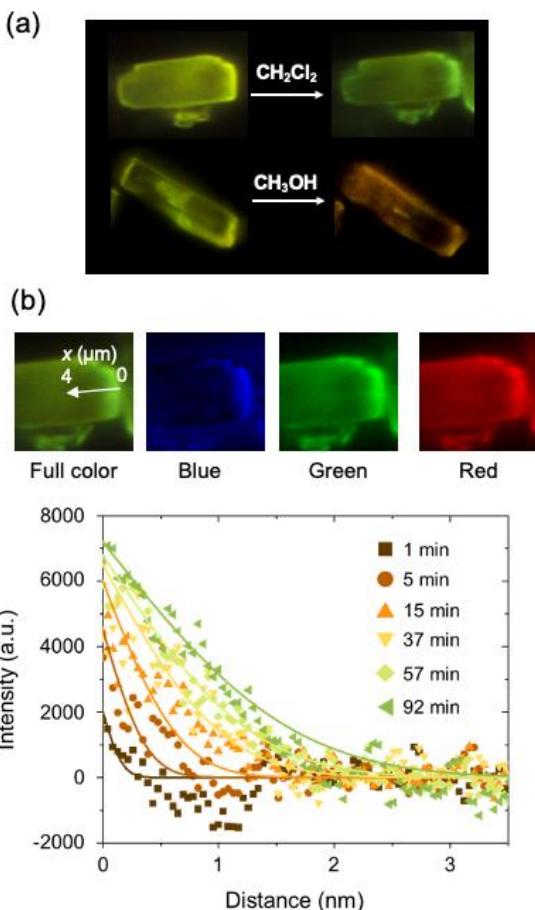


図 6. 蛍光顕微鏡観察によるゲスト交換の様子 (a)C7・DMF 結晶のジクロロメタンとメタノールへのゲスト交換、(b)ゲストの拡散速度の評価

以上のようにドナー・アクセプター・ドナーからなる折り尺型分子の網羅的合成を行う事により、狙い通りゲスト分子の種類に依存して光学特性変化を示す結晶の取得が可能であることが明らかとなってきた。しかし 1,2 種類合成したなかで、ナノ空間を持ちかつ光学特性変化を生じうる結晶は 2 つしか見つからず、現時点では人工嗅覚受容体と呼べる匂いセンサへの応用には実現が至っていない。しかし研究進捗に応じて、柔らかいドナー・アクセプター結晶、というものが非常に稀有であることに気がつくことができ、今回得られた C7・DMF 結晶に焦点を当てることにより、単結晶単結晶相転移の評価、一粒子の蛍光顕微鏡観察などを通じて、今回得られた材料のメカニズム解明に焦点をあてて研究を遂行した。現時点で、ここまで得られた研究成果にて論文執筆中である。2022 年度中に学術論文への掲載を予定している。

8. 人工嗅覚受容体の創製に向けての進捗状況

引き続き同コンセプトによる人工嗅覚受容体の創製に向けて、ドナー・アクセプター・ドナーからなる折り尺型分子の網羅的な合成に取り組んでいます。特に匂い分子と固気界面での相互作用を増やすべく、ウレタン結合を導入した化合物 a を新たに設計・合成に取り組んだ（図 7）。化合物 b は、上記に述べた化合物 7 に相当する。そして匂い分子として知られるベンズアルデヒド(1)、リナロール(2)、リモネン(3)、酢酸エチル(4)、ブチルアセテート(5)、エチルブチレート(6)、エチルヘキサンオエート(7)、エチルオクタノエート(8)、エチルデカノエート(9)等との蒸気に晒すことで、光学

特性変化が生じうるかについて評価を行った。化合物 a、化合物 b とともに DMF から再結晶したときは DMF を結晶空間内に有する結晶であったが、加熱真空引きを行うことにより、ゲストフリーとした結晶粉末を評価に用いた。

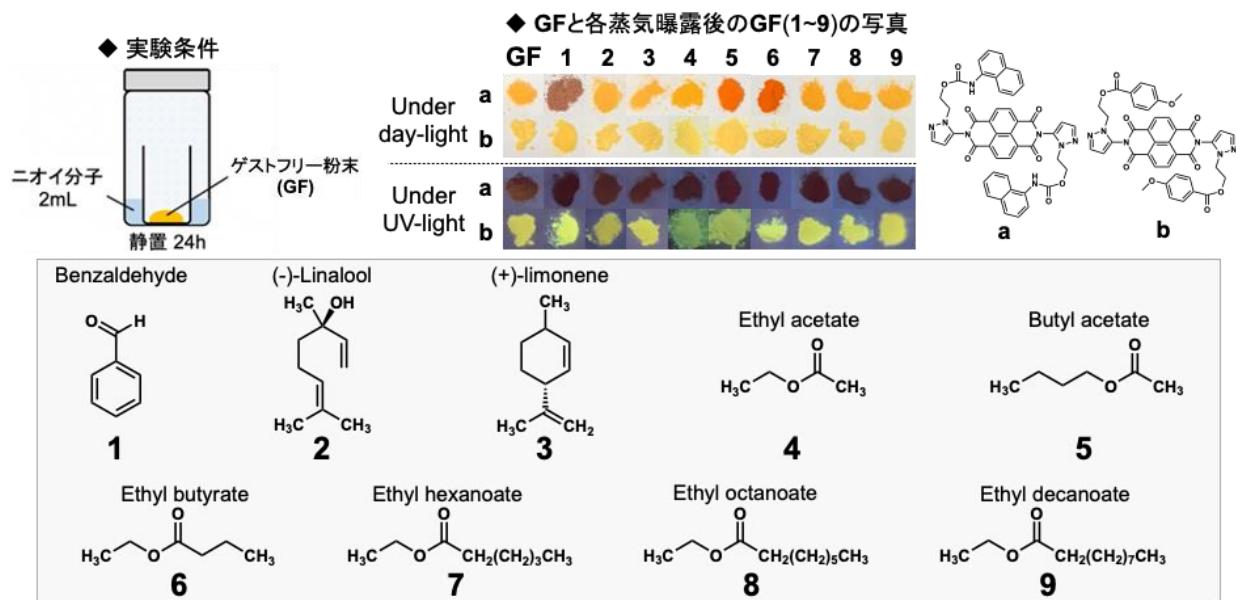


図 7. ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の人工嗅覚受容体としての検討

結果として、化合物 a は紫外光照射下ではいずれも非発光性であったが、ベンズアルデヒド(1)、ブチルアセテート(5)、エチルブチレート(6)に対しては、顕著な呈色変化が観測された。一方で化合物 b については、呈色変化はあまり観測されないが、ニオイ分子吸着に伴い発光色変化が観測されることが明らかとなってきた。現時点では化合物 a と種々の匂い分子から構成される複合体の結晶構造は明らかとできていないが、これまでの知見からも、ドナー・アクセプター相互作用と結晶中のナノ空間の存在が、各種化合物に対する応答性を示すために重要であると考えられる。

以上、道半ばではあるが、ドナー・アクセプター・ドナーからなる折り尺型分子は、その分子設計の違いにより、多様な匂い分子に対して顕著な呈色や発光色変化を引き起こすための有用なプラットフォームであることが示唆された。

・今後の取り組み・まとめ

人工嗅覚受容体のプラットフォームとして、ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子が有用な分子設計であることが示唆された。

今後は、より天然の嗅覚受容体に近づけることを目標として、ドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子に対して、キラル置換基を導入することを検討している。例えばアミノ酸や糖などの天然のキラル化合物を導入することを検討し、実際、その合成に取り組んでいる。有機合成化学者として、固気界面でキラルな匂い分子の選別するようなシステムづくりは挑戦的であり、本研究で提案するようなセンサ機能だけではなく、分離材料への応用にも検討できるかもしれない。同様に匂い分子を吸着・貯蔵に加えて、徐放するシステムの構築も達成可能ではないかと考えられる。例えば、LED などの光を照射したときのみ、匂い分子（香り分子）を徐放するようなシステムの構築は、新たな需要（産業）が生まれるのではないかと考えている。具体的には、照射

する LED の波長（色の違い）によって、匂い分子（香り分子）の放出挙動が異なるシステム構築を達成できるであろう。またキラルなドナー・アクセプター・ドナーから構成される折り尺型分子の合成は、各種の触媒材料への応用も広がると期待される。

現時点で、人工嗅覚受容体として応用する際の課題は、ゲスト認識による光吸収や発光色変化の割合が小さいということが考えられる。しかし折り尺型分子の合成は、20 種類程度しか検討できていない。今後継続して研究活動を行うことにより、最適な分子が見つかり、必ず人工嗅覚受容体として適する系が見つかるものと考えられる。また検出感度として、ppm や ppb オーダーかつ、多様な混合物としての匂い分子を選別して検出することは、まだ道のりが遠いと考えられるが、センサアレイの構築や画像解析による評価が問題点を解決すると確信している。

以上、本研究では「匂い分子」を選別・可視化する人工嗅覚受容体の創製と題し、有機合成化学者のアプローチで様々な有機色素合成に取り組み、実際、有機小分子の吸脱着挙動に応じて呈色・発光色変化を示す材料創製を達成した。なかでも硬い結晶だと考えられてきたドナー・アクセプター結晶に着目し、いわば従来の常識を覆すような柔らかい結晶ドナー・アクセプター結晶の創製を通じて、各種センサ材料への応用を達成できたことは非常に有意義であった。本研究成果は、まさに有機化合物の無限の可能性を示すものであり、材料科学に革新をもたらすものと確信している。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

研究課題 Research Project	光照射の ON-OFF で界面の接着力を制御する機能薄膜材料の開発 Development of functional thin-film materials that control interfacial adhesion by turning light irradiation on and off		
研究代表者 Research leader	齊藤 尚平 Shohei Saito		
所属機関名 Affiliation	京都大学 Kyoto University	役職名 Position	准教授 Associate Professor
共同研究者 Collaborator	羽田 真毅 Masaki Hada		
所属機関名 Affiliation	筑波大学 Tsukuba University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

近年、界面における外部刺激に応答して機能を発現する接着材料の開発へ期待が高まっている。これまでに研究代表者は、紫外光照射で融解して剥がせる独自の液晶接着材料 Light-Melt Adhesive を発明した (Nature Commun. 2016, 7, 12094, 特許第 6284184 号)。この材料は、容易に薄膜化が可能であり、耐熱接着と迅速な光剥離を両立した初めての機能有機材料として産官学に広くインパクトを及ぼし、新しい界面剥離技術として期待されている。しかし、薄膜化して接着したり、可逆的に再接着したりするには高温加熱が必要であり、制約は多い。本研究では、これらの課題を克服すべく、これまで採用していた光反応メカニズムとは異なり、「独自開発した分子の羽ばたき運動を光制御する」という新しい機構に基づいた機能接着材料を開発した。本材料は光照射の ON-OFF のみで界面分子のダイナミクスと薄膜の接着力を迅速かつ可逆的に制御できるため、新しい光接着・光剥離技術の創出につながる。

In recent years, stimuli-responsive adhesive materials have been widely developed. Previously, Dr. Saito invented "Light-Melt Adhesive", a unique liquid crystal adhesive material that can be melted by UV light irradiation (Nature Commun. 2016, 7, 12094; Japanese Patent No. 6284184). This material gave an impact both on industry and academia as a functional organic material that combines heat-resistant adhesion and rapid photoinduced detachment. However, there are still many limitations, such as the need for high-temperature heating for thin-film adhesion and reversible reattachment. To overcome these issues, we have developed a functional adhesive material based on a new mechanism, "optical control of the flapping motion of molecules," which is different from the photo-reaction mechanism that has been employed in the past. This material enables rapid and reversible control of the dynamics of interfacial molecules and the adhesive strength of thin films only by turning light irradiation ON and OFF.

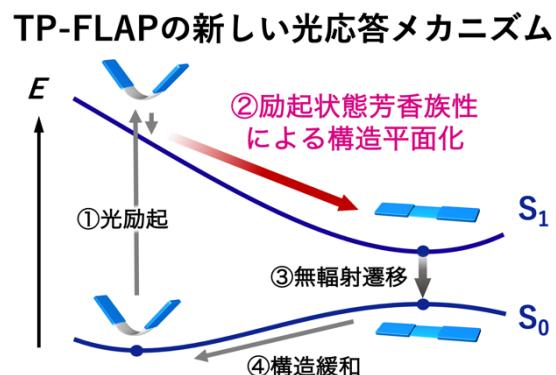
・研究目的

近年、ボルトやナットを用いた従来の接合技術に代わって、軽量な有機接着剤がさらに活躍の場を広げており、自動車・飛行機・IT・半導体・ディスプレイなどの各方面で新しい機能接着技術への期待が高まっている。このような背景の中、研究代表者は独自の有機材料設計に基づいて、紫外光(LED)照射でガラス基板界面における融解と剥離を引き起こす「光で剥がせる接着材料 Light-Melt Adhesive」を発明した。このライトメルト接着材料は、100 °Cの高温環境でも 1 MPa 以上の接着力を保持する「耐熱接着機能」と、数秒の UV 照射(光量 320 mJ/cm²)で剥がれる「迅速剥離機能」を両立した初めての材料として産官学に広くインパクトを及ぼし、新しい界面剥離技術として期待されている。

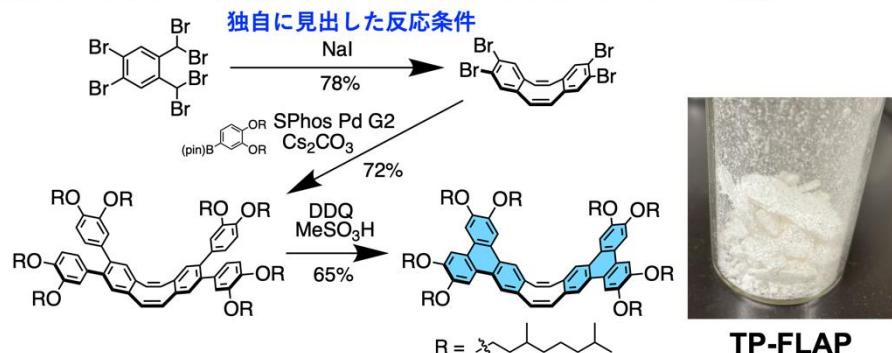
従来のライトメルト接着材料(右図)は、V字型構造の分子の腕の部位にアントラセン骨格を利用しておおり、V字集積構造に由来する高い凝集力をもつ液晶薄膜である。また、ガラス基板に挟まれた薄膜に紫外光を照射すると、照射側の基板界面近傍(数 μm)に存在する分子がアントラセン部位の光二量化反応を起こし、生成物はV字集積に適さない分子構造をもつため、秩序集積を崩す不純物として働き、結果的に未反応の単量体と光反応生成物が混ざった流動体へと等温相転移する。これが光反応駆動による光界面剥離のメカニズムである。しかし、接着膜の作成や可逆的な再接着には 100 °C 以上の高温加熱が必要であり、リアルタイムに界面の接着力を光制御することはできていない。有機合成ステップが多く大量生産が難しいなど、いまだに実用を阻んでいる制約が多い。そこで本研究では、従来の光反応駆動型の界面剥離とは全く異なる光応答メカニズムである「励起状態芳香族性」を採用し、従来のライトメルト接着材料の実質的な応用を阻んでいる課題(薄膜化や再接着に高温を必要とする、大量合成ができない)を解決することを目的とした。

・研究内容・成果

励起状態芳香族性を示す分子 TP-FLAP を設計し、光励起時に超高速で起こる分子構造の平面化(コンフォメーション変化)を利用して、V字型で集積したパッキング構造を界面近傍において乱し、一時的に接着薄膜の凝集力を低下させる新しい界面剥離技術の開拓に挑戦した。TP-FLAP は、中央に柔軟な 8員環(シクロオクタテトラエン)をもち、剛直なトリフェニレンを両翼にもつ羽ばたく分子骨格である。ここで、結晶性の材料は脆く、接着用途には適さないため、長鎖アルキル基を導入して液晶性を付与している。いくつかの置換基の候補について合成し、その中から、図にある炭素原子数 10 の分岐した炭素鎖を置換基とし



新型ライトメルト接着材料 TP-FLAP のグラムスケール合成



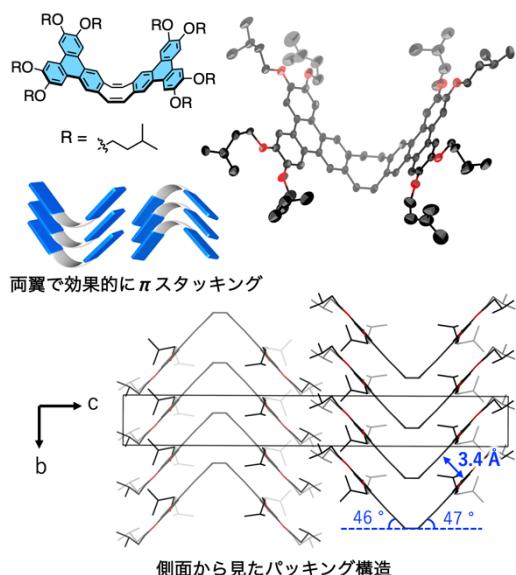
て採用した。最適化した合成スキームを示す。独自に見出した8員環形成反応を用いて、購入可能な原料からわずか3ステップで最終生成物を得られた。従来のライトメルト接着材料（アントラゼンFLAP）と比較すると格段にコストが抑えられ、再結晶も可能であることから数十グラムのスケールで合成することに成功した。この分子設計では、光反応部位を導入する必要がないため分子骨格を単純化でき、大量生産の実現性が高い。

一方で、高い凝集力の源となるV字型の分子集積能を維持していることを確かめるため、TP-FLAPの炭素鎖を短くした類縁体を別途合成し、単結晶X線構造解析を実施した。その結果、期待通り、中央の8員環が折れ曲がり構造をとることでトリフェニレン部位が効果的な二重 π スタック構造を形成した、カラムナーパッキング様式が確認できた。トリフェニレン部位の面間距離は3.4 Åであり、 π スタック構造がタイトで分子間相互作用が強いことを物語っている。TP-FLAPそのものの粉末X線解析も並行して行っており、室温でレクタンギュラーカラムナー相として帰属可能であることを確かめた。

次に、TP-FLAPの光応答性を見る前に、TP-FLAPを励起可能な波長帯について調べた。TP-FLAPの薄膜の光吸収スペクトルから、その吸収帯は主にUV領域に位置し、約400 nmまで裾野を引いていることがわかった。材料の見た目が白色粉末であることは、TP-FLAPが400 nmより長波長側の可視光領域に吸収帯をもたないことに起因している。この性質は、トリフェニレン部位の電子構造がClar則を考慮すると3枚のベンゼン環を単結合で繋いだ状態とみなせることに加え、中央の8員環が折れ曲がり構造をとって有効に π 共役長が広がらないことから説明できる。このように可視領域で透明であることは、光学機器の接着では重要な要件のひとつである。

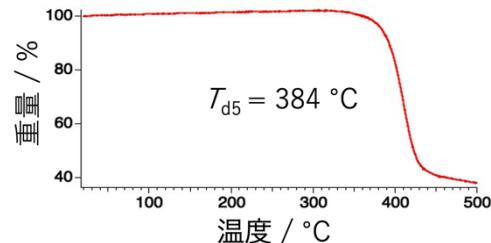
効率よく接着片を作成するために、予めTP-FLAPの熱分析を実施した。まずは熱重量分析(TGA)から、熱分解温度(5%重量減少温度 T_{d5})が384 °Cであり、耐熱性に優れていることを確認した。これは、光照射で多少温度が上昇しても、材料が化学的な分解を起こさずにリワーク可能であることを示している。また、示差操作熱量測定(DSC)から熱相転移挙動を調べた。昇温・降温過程ともに約70 °Cから約155 °Cまでの間に液晶相を示し、それより低い温度では、室温を含み固体状態であった。液晶相の発現は偏光顕微鏡観察(POM)により確認した。この熱特性を踏まえて、TP-FLAPの接着片を作製した。まず、アルカリ(KOH)水溶液で洗浄

単結晶X線構造解析によるV字集積構造の確認

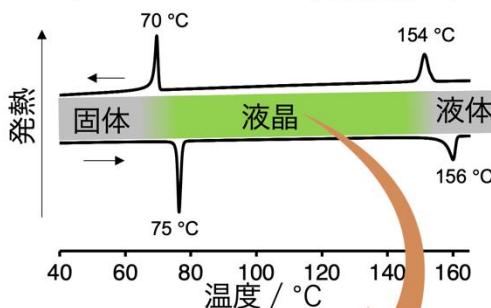


側面から見たパッキング構造

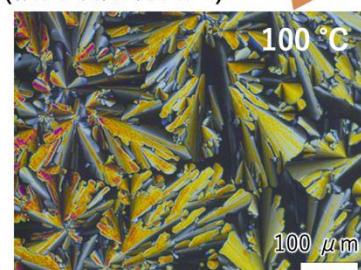
TGA(熱重量分析)



DSC(示差走査熱量測定) 掃引速度5 °C/min

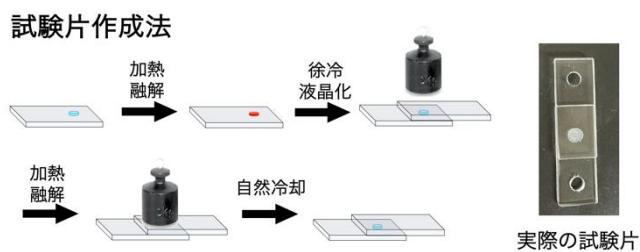


POM(偏光顕微鏡測定)



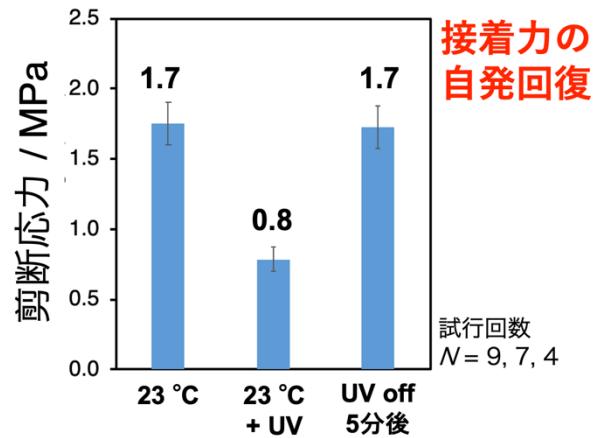
したガラス基板の上に TP-FLAP の粉末を載せ、融解するまで加熱した。膜厚を 100 μm に規格化するため、予め真球状のシリカ粒子をスピンドルコーターで基板上にまいてスペーサーとして用いている。一旦、液晶温度領域まで徐冷し、上からもう一枚のガラス基板を載せることで、TP-FLAP の薄膜を二枚のガラス基板で挟んだ。試験片の上に重りを乗せ、再度加熱融解させてから室温まで徐冷し、接着片を作成した。引張試験機を用いて試験片をゆっくり引っ張ったところ、室温でおよそ 1.7 MPa の接着力を示した。日用品の実用接着強度がおよそ 1 MPa であるので、十分に高い値である。一方、365 nm の UV-LED スポット照射器で、強度 700 mW/cm² にてガラス越しに TP-FLAP 薄膜を光照射しながら同様に接着力を測定したところ、接着力が半分以下の 0.8 MPa まで顕著に低下した。さらに重要なことに、光照射を OFF にしてから再び接着力を測定すると、元の 1.7 MPa まで接着力が戻る現象が確認できた。

TP-FLAP 薄膜の光軟化挙動をより定量的に追跡するため、石英のステージを備えたレオメータと UV-LED を用いて、紫外光 (365 nm, 780 mW/cm²) を照射する際の粘弾性 (貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'') の変化を測定した。室温、光照射前の G', G'' の値はそれぞれ 8×10^7 Pa, 2×10^7 Pa であったのに対し、光照射によって両者とも急速に減少し、2 分後にはそれぞれ 4×10^7 Pa, 1×10^7 Pa



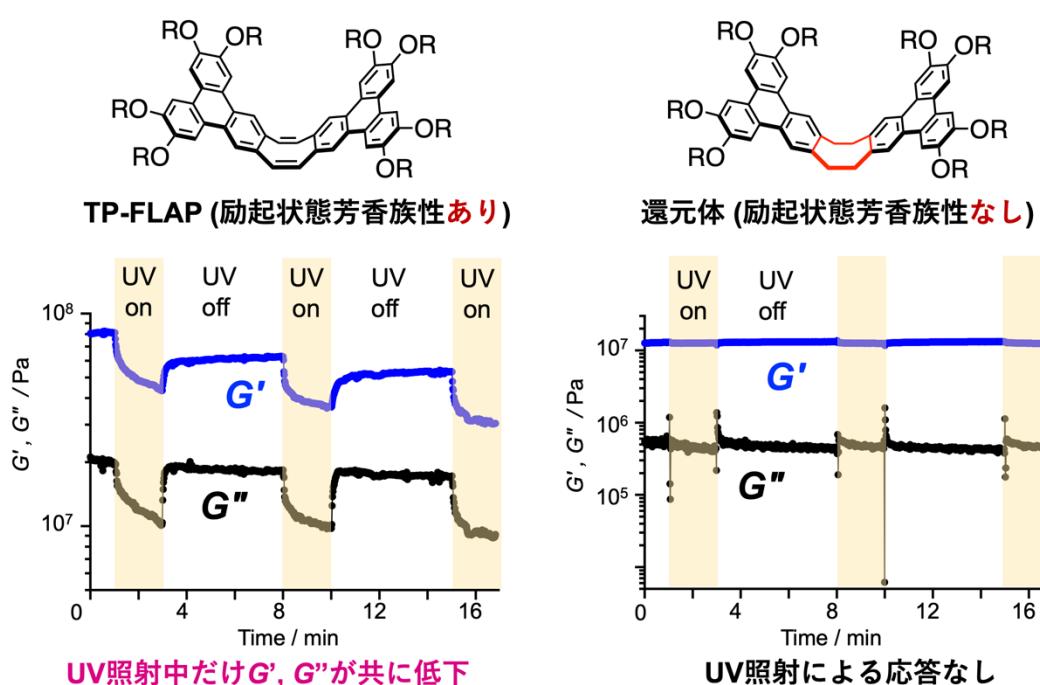
TP-FLAPの光応答接着機能

特願2019-154772



膜厚: 100 μm 光強度: 700 mW / cm²
基板: KOH処理ガラス 照射時間: 2 min

TP-FLAP薄膜(左)とその還元体(右)のUV照射による粘弾性の変化



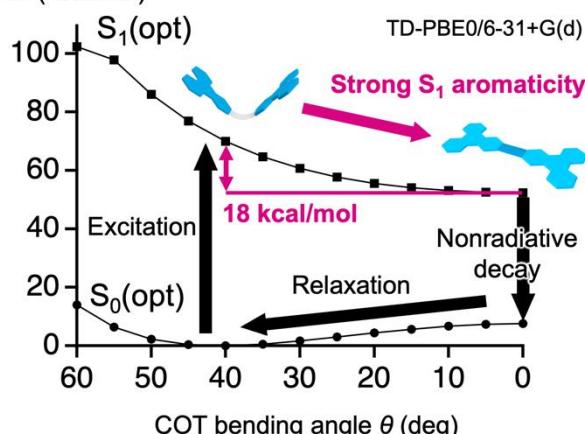
Paまで低下した。物質の流動性の指標となる $\tan\delta$ の値はおよそ 2.3 から 3.2 に上昇しており、TP-FLAP 薄膜が光照射で軟化したことがわかった。

ここで、薄膜の軟化の主要因が、「光照射による温度上昇（すなわち光熱効果）」によるものなのか、それとも期待した通り「分子の羽ばたきによる構造乱れの蓄積」によるものなのかを調べるために、以下の 3 つの実験を行ったところ、後者のメカニズムを支持する結果が得られた。

① TP-FLAP が分子骨格の中央にもつ cis-オレフィンを水素化することで、励起状態芳香族性を示さない比較化合物（以下、還元体）を合成し、同様の一連の測定を実施した。すると、還元体では、UV 照射による顕著な粘弾性変化が観測されなかった。粉末 X 線回折の結果からは、TP-FLAP とその還元体の薄膜は、酷似した回折パターンを与えたことから、このような光応答性の明らかな違いは、励起状態芳香族性の発現の有無に起因するものと考えられる。実際、量子化学計算により発現の有無を推測した。まず、光励起される前の S_0 基底状態において DFT 計算による構造最適化を行い、TP-FLAP が結晶構造と同じく V 字型のコンフォメーションをとることを確認した。その後、最適化した構造を初期構造として、TD-DFT 計算による S_1 励起状態における構造最適化を行ったところ、 S_1 では平面構造が最安定であることが確認できた。 S_1 における平面化に伴う安定化エネルギーの値は TD-PBE0/6-31+G(d) という計算レベルで 18 kcal/mol にも及ぶ。この値は、強い励起状態芳香族性が発現する分子では S_1 で 10–20 kcal/mol の安定化エネルギーが得られることを示した研究代表者の過去の報告 (J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 14985) に照らしても、TP-FLAP の分子設計が狙い通りであることを示唆している。

量子化学計算による励起状態芳香族安定化エネルギーの評価

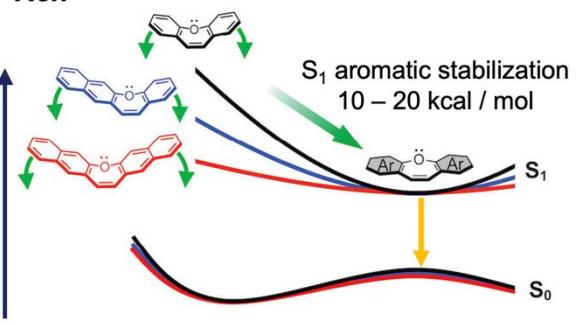
ΔE (kcal/mol)



TD-PBE0/6-31+G(d)

Ref.

TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d)



JACS. 2020, 142, 14985.

さらに、環状部位を周回する結合長から環状構造の芳香族性を見積もる指標として、HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) の計算を行った。HOMA は、芳香族性が強いほど 1 に近い値をとり、逆に芳香族性が弱いほど 0 に近い値をとる。一般的に、0.7 を超える値は有意な芳香族性が発現していると考えて良い。各環状構造（図の六員環 a, b, c, d, dibenzo COT, および TP-FLAP 骨格の外周）の HOMA の値を計算したところ、 S_0 基底状態（結晶構造から得られた実測値をもとに計算）では、丸で示した 6 つのベンゼン環 (Clar's sextet) が支配的な電子構造をとっており、図に示した分子骨格中央の dibenzo COT 部位および TP-FLAP 骨格の外周の HOMA 値は 0.07 と 0.33 という低い値であった。これは、 S_0 基底状態では 8 員環構造では芳香族性が発現しておらず、計算による最適化構造が折れ曲がった V 字型をとることとも一致する。一方で、 S_1 励起状態では、dibenzo COT 部位および TP-FLAP 骨格の外周の HOMA 値は 0.81 と 0.70 という有意な励起状態芳香族性の発現を支持し、こちらの結果も、最適化構造が平面型となつことと一致

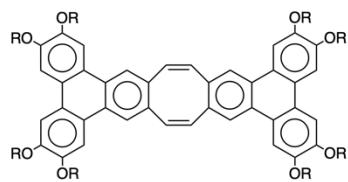
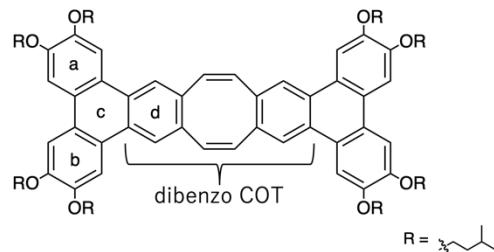
する。また、トリフェニレンの外側に位置するベンゼン環 a, b については、S₀基底状態でも S₁励起状態でも芳香族性が発現していることから、TP-FLAP は、近年注目を集めているいわゆる Hückel-Baird ハイブリッドπ共役系 (Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 10255) のひとつであることが示された。

量子化学計算による芳香族性の評価

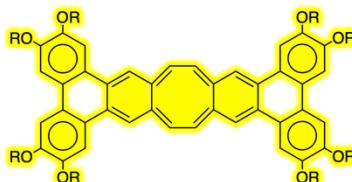
結合長から求まる芳香族性の指標 (HOMA)

	S ₀	S ₁
a	0.93	0.88
b	0.71	0.88
c	0.21	0.18
d	0.97	0.58
dibenzo COT	0.07	0.81
外周	0.33	0.70

S₀は実測値、S₁は計算値を用いた
TD-PBE0/6-31+G(d)



S₀（基底状態）の電子構造では
6つのベンゼン環の芳香族性が
支配的でありV字型をとる

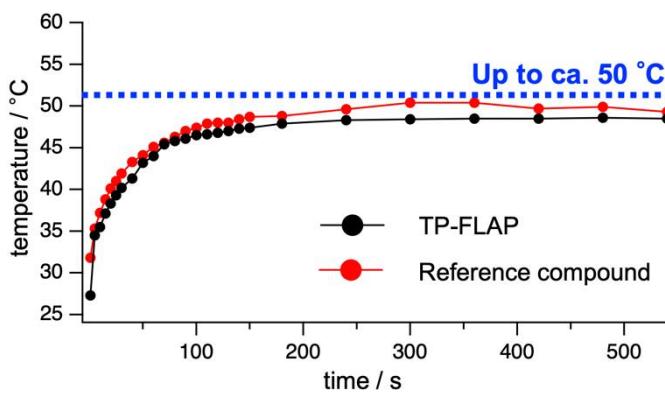
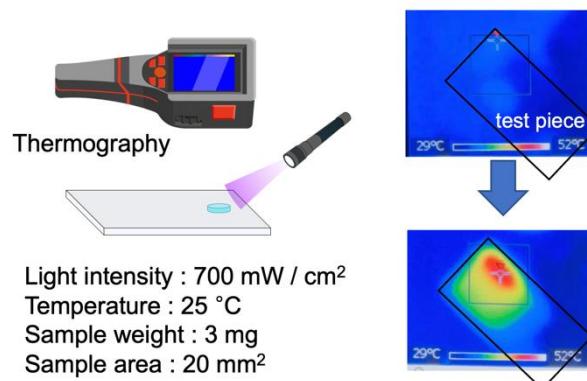


S₁（励起状態）では平面型をとり、
黄色の部位で芳香族性が発現する

② サーモグラフィーカメラを用いて、ガラス基板上の TP-FLAP および還元体の薄膜サンプルに直接 UV 照射 (365 nm, 700 mW/cm²) したときの温度上昇を追跡したところ、3 分間かけて 50 °C 程度まで上昇することがわかった。DSC の結果では固体から液晶に相転移する温度は TP-FLAP で 79 °C、還元体で 96 °C であったことを踏まえると、UV 照射による温度上昇は、熱による相転移を引き起こすほどのものではない。実際、接着剥離実験では TP-FLAP の薄膜は 2 枚のガラス基板に挟まれており、より放熱しやすい環境であることを考慮すると、薄膜温度の上昇はむしろ 50 °C 以下であると考えられ、相転移は起こりえない。また、光を照射せずに 50 °C で粘弾性を測定したところ、室温とほとんど大差なかったことから、光熱効果で軟化挙動を説明することはできない。

③ レーザー科学者との共同研究により、TP-FLAP 薄膜の励起状態ダイナミクスを直接観測することを試みた。まず、過渡吸収分光測定および過渡 IR 測定の両方の結果から 0.41 ps のダイナミクスが観測され、過去の研究代表者の研究 (J. Am.

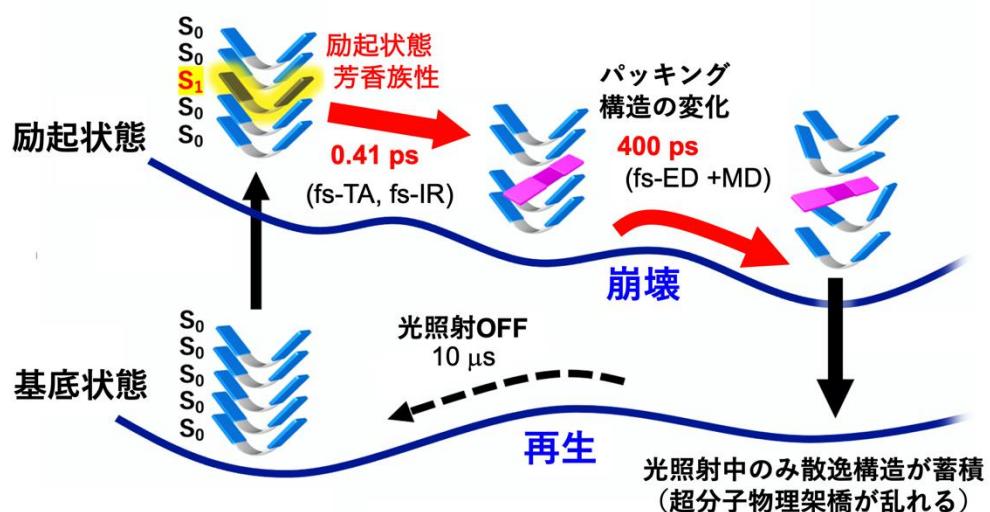
UV照射による温度上昇の効果は限られている



Chem. Soc. 2020, 142, 14985) から、このような 1 ps を下回る超高速の構造変化は、励起状態芳香族性の発現による分子骨格の平面化を示唆している。次に、時間分解電子線回折実験からは、約 400 ps でナノスケールの秩序構造が崩壊していく過程、および 10 μm かけて光励起前の構造がおよそ回復する過程が観測された。また、秩序構造の崩壊は分子動力学 (MD) 計算によっても支持され、励起分子の近傍における構造乱れをシミュレーションすることに成功した。これまでにも研究代表者は時間分解電子線解析の専門家である羽田准教授（筑波大学）らとカラムナー液晶薄膜の「ピコ秒分子動画の撮影」(J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 1579) で共同研究実績があり、本解析の信頼性は高い。このような巨視的な物性変化を引き起こす光応答性の超分子ユニットに対し、超高速の分子のコンフォメーション変化と、それに追随して起こるパッキング構造の変化をそれぞれ徹底して解析した例はほとんど報告されておらず、光化学、超分子、有機材料などの分野で大きなインパクトを与えるものと期待される。

以上の①～③の実験結果は、TP-FLAP 薄膜の光軟化挙動の主要因が、光熱効果ではなく、励起状態芳香族性の発現に起因する乱れた散逸構造の蓄積であることを支持している。この新しい光応答メカニズムの最大の利点は、光照射を ON している間だけ界面近傍で材料が軟化する一方、光照射を OFF にした途端に散逸構造が消失して元の集積構造へと戻り、再び材料が固くなり接着力が回復することである。すなわち、薄膜界面における一時的な軟化を、光照射でリアルタイムかつ空間特異的に引き出すことができるため、剥離だけでなく、薄膜化や再接着、さらには接着以外の応用が拓けることも大いに期待される。現在、本研究における新しい光機能材料の開発と各種レーザーによる解析を併せて国際一流雑誌に投稿予定である。

レーザー科学者との共同研究により明らかになりつつある、 超分子構造の光励起ダイナミクス



協力者 時間分解電子線回折：羽田真毅（筑波大）
 過渡吸収分光：倉持光（分子研）
 過渡IR：宮田潔志（九大）
 MDシミュレーション：佐藤竜馬（元理研）

・今後の取り組み・まとめ

先進国における生産年齢人口の急速な落ち込みに伴って、3D プリンターや産業用ロボットによる製造の自動化、計算やデータを活用した研究開発の効率化が喫緊の社会課題となっている。そこで、材料化学の観点から、機械工学とデータ科学の現状を眺めてみると、金属などの硬い材料を用いたクラシカルなロボット開発現場では、部材となりうる「材料」は出尽くしたと捉えられている。一方で、柔らかいソフトロボットの開発や低エネルギー消費のリサイクルに向いている有機材料は、今も著しい進化を遂げている。例として、異なるレーザー波長で光異性化と光重合を同時に起こすフォトクロミック分子は、3D プリンターの圧倒的高速化と精密化を実現する光開始剤として Xolography 技術を誕生させた (Martin Regehly, Stefan Hecht et al., *Nature* 2020, 588, 620)。これは光硬化樹脂に代表される、「光照射でモノを硬化する」技術の最先端である。一方、本研究の目的である「光でモノを軟化・流動化させる」技術は、特に接着剥離の用途で産業界からの期待が大きく、最近になって欧米や中国からも本技術に関する総説論文が出ている (Adv. Optical Mater. 2019, 7, 1900230; SmartMat., 2020, 1, e1012)。今後、世界的な潮流として、さらに光剥離技術は実用に近づいていくと予想されるが、そこで克服すべき課題として最後まで残るのは、やはりコストの問題であろう。本研究では新しい光応答メカニズムを採用することで光機能分子骨格 FLAP の合成の効率化、大スケール化に成功した。しかし、さらに安価にするには、あくまでベースは従来の高分子を用いて、光機能分子を低濃度で組み込むだけで光機能を高分子材料に付与できるような、分子設計の次の「材料設計」が必要である。そこで有力であると考えられるアプローチが、FLAP の動的な π スタック構造を物理架橋とした新たな刺激応答性の「超分子-高分子ハイブリッド材料」を開発し、外部刺激を用いて有機物質の機械力学特性や形状をリアルタイム制御する技術を創出する、というものである。実際、近年では、材料のベースにはあくまで高分子を使用し、それらの分子鎖を架橋する手段として様々な超分子相互作用を組み込んだ超分子-高分子ハイブリッド材料の研究が世界で盛んに行われている (Chem. Rev. 2021, 121, 4309)。これらの材料は、架橋部位に機能分子を利用することで、特殊な力学的振る舞いや外部刺激応答性を引き出す。このアプローチを FLAP にも適用すれば、機械力学特性・接着性・可溶性を外部刺激でリアルタイム制御できる有機材料の創出が期待できる。将来的には、光硬化と光流動化を自在に操り、無駄な材料の損失を抑えた「可逆 3D プリンター」の開発を目指したいと考えている。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] “Light-melt adhesive based on dynamic carbon frameworks in a columnar liquid-crystal phase” Shohei Saito*, Shunpei Nobusue, Eri Tsuzaka, Chunxue Yuan, Chigusa Mori, Mitsuo Hara, Takahiro Seki, Christopher Camacho, Stephan Irle and Shigehiro Yamaguchi, *Nature Commun.* 2016, 7, 12094.
- [2] “Structural monitoring of the onset of excited-state aromaticity in a liquid crystal phase” Masaki Hada*†, Shohei Saito*† (†: Equally contributed), Seiichi Tanaka, Ryuma Sato, Masahiko Yoshimura, Kazuhiro Mouri, Kyohei Matsuo, Shigehiro Yamaguchi,

- Mitsuo Hara, Yasuhiko Hayashi, Fynn Röhricht, Rainer Herges, Yasuteru Shigeta*, Ken Onda*, and R. J. Dwayne Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1579.
- [3] “(De)bonding on Demand with Optically Switchable Adhesives” Diana Kay Hohl and Christoph Weder*, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900230.
- [4] “Supramolecular adhesive materials from small-molecule self-assembly” Chen-Yu Shi, Qi Zhang, He Tian, and Da-Hui Qu, *SmartMat.*, **2020**, *1*, e1012.

・発表論文・特許出願等

1. 特願 2019-154772 「トリフェニレン型液晶性化合物並びにトリフェニレン型液晶性化合物を用いた接着剤及び粘着体」（発明者：齊藤尚平・廣瀬由美・稻葉恵・谷川貴子・後藤慶次、出願日：2019年8月27日、出願人：京都大学、デンカ株式会社）
2. 特願 2020-153602 「接着方法及び構造体」（発明者：中川修士・中島毅彦・新宅裕二・齊藤尚平、出願日 2020年9月14日、出願人：京都大学、トヨタ自動車株式会社）
3. 記者会見「励起状態芳香族性を示す新型ライトメルト接着材料の開発と光応答メカニズムの解明」齊藤尚平、日本化学会第101春季年会ハイライトプレゼンテーション
4. 学会発表「(同上)」小西智暉・中池由美・原 光生・矢嶋 渉・四方 諒・羽田真毅・齊藤尚平、日本化学会第101春季年会 2021, 講演番号 A16-2am-01
5. 学会発表 “Light-melt adhesives: Structural design and adhesive performances” Shohei Saito, Optics of Liquid Crystals 2021 (OLC 2021), オンライン開催
6. 論文 “Ratiometric Flapping Force Probe That Works in Polymer Gels” Takuya Yamakado and Shohei Saito* *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2804.
7. 論文 “Probing a microviscosity change at the nematic-isotropic liquid crystal phase transition by a ratiometric flapping fluorophore” Ryo Kimura, Hidetsugu Kitakado, Takuya Yamakado, Hiroyuki Yoshida,* and Shohei Saito* *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2128.
8. 論文 “Bridging pico-to-nanonewtons with a ratiometric force probe for monitoring nanoscale polymer physics before damage” Ryota Kotani, Soichi Yokoyama, Shunpei Nobusue, Shigehiro Yamaguchi, Atsuhiro Osuka, Hiroshi Yabu*, and Shohei Saito* *Nature. Commun.* **2022**, *13*, 303.
9. 論文 “Dynamic Polymer Free Volume Monitored by Single-Molecule Spectroscopy of a Dual Fluorescent Flapping Dopant” Yuma Goto, Shun Omagari, Ryuma Sato, Takuya Yamakado, Ryo Achiwa, Nilanjan Dey, Kensuke Suga, Martin Vacha* and Shohei Saito* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14306.
10. 論文 “Nitrogen-Substitution in the Flapping Wings of Cyclooctatetraene-Fused Molecules” Kensuke Suga, Takuya Yamakado, and Shohei Saito* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 1999.
11. 論文 “Controlling the S₁ Energy Profile by Tuning Excited-State Aromaticity” Ryota Kotani, Li Liu, Pardeep Kumar, Hikaru Kuramochi, Tahei Tahara,* Pengpeng Liu, Atsuhiro Osuka, Peter B. Karadakov,* and Shohei Saito* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14985.

12. 論文 “Flapping Peryleneimide as a Fluorogenic Dye with High Photostability and Strong Visible-Light Absorption” Ryo Kimura, Hikaru Kuramochi, Pengpeng Liu, Takuya Yamakado, Atsuhiro Osuka, Tahei Tahara, and Shohei Saito* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 16430.
13. 論文 “Flapping Peryleneimides as a Fluorescent Viscosity Probe: Comparison with BODIPY and DCVJ Molecular Rotors” Ryo Kimura, Hidetsugu Kitakado, Atsuhiro Osuka, and Shohei Saito* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020, 93, 1102.
14. 書籍 “Functional photoactive materials based on flexible π molecules” Shohei Saito* Book Chapter, Springer Nature 2020, *Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates*, (Eds) Hiroshi Miyasaka, Kenji Matsuda, Jiro Abe, Tsuyoshi Kawai.
15. 書籍 “Flapping molecules for photofunctional materials” Shohei Saito* Book Chapter, Wiley-VCH 2019, *Molecular Technology: Materials Innovation*, (Eds) Hisashi Yamamoto, Takashi Kato.

研究課題 Research Project	高温単分子情報記録を可能とする新規材料開発 Development of new materials that enable single molecule information recording up to high temperature range		
研究代表者 Research leader	西原 祐文 Sadafumi NISHIHARA		
所属機関名 Affiliation	広島大学大学院先進理工系科学研究科 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University	役職名 Position	教授 Professor
共同研究者 Collaborator	藤林 将 Masaru FUJIBATASHI		
所属機関名 Affiliation	広島大学大学院先進理工系科学研究科 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University	役職名 Position	助教 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

近年、研究代表者は分子内のイオン移動機構を利用することで、単分子で恰も強誘電体の様に振舞う分子「単分子誘電体」の開発に成功した。この「単分子誘電体」は、分子一つ一つに 1bit の情報を格納できるため、従来の記録密度を遥かに上回る超高密度メモリデバイスの創出に繋がると期待されている。実際、10nm の「単分子誘電体」薄膜を実装したメモリデバイスプロトタイプを作製し、その性能を評価したところ、室温 (290 K) でメモリとして駆動することを明らかにした。そこで本研究では、「単分子誘電体」によるメモリデバイスの実用化に向け、「単分子誘電体」材料の改良に着手した。その結果、現行のテルビウムイオンよりもイオン半径の大きなナトリウムイオンを用いることで、室温付近から 357 K まで記録保持温度を向上させることに成功した。また、透過電子顕微鏡 (TEM) 測定から、薄膜のアニーリングを行うことで、配向性の向上が確認された。

Recently, we reported a "single-molecule electret (SME)" that behaves like all ferroelectric characteristics without long-range ordering of dipole moments in the crystal, by utilizing an ion motion mechanism in the molecule. As the SME can store one bit of information in each molecule, it is expected to lead to the creation of ultra-high-density memory devices that far exceed conventional recording densities. In fact, we fabricated a memory device prototype implemented with a 10 nm SME thin film and confirmed its memory operation above room temperature (290 K). In this study, we try to improve the performance of SME memory devices. As a result, by using sodium ions, which have a larger ionic radius than the current terbium ions, we succeeded in improving the retention temperature from around room temperature to 357 K. Transmission Electron Microscope (TEM) measurements confirmed that annealing of the thin film improved the molecular orientation.

・研究目的

ビッグデータ活用やIoT産業の活性化が進む中、大容量ストレージへの需要がますます高まっている。しかし一方で、近々、記録密度が物理的限界を迎えると指摘されており、国内外のメモリ業界で解決困難な重要課題として鎮座している

【図1】。記録密度に限界値が存在する理由として、不揮発性メモリに不可欠な強的性質（強磁性や強誘電性）が原子や分子の集合体（結晶状態）でしか発現しないことが挙げられる（記録密度の限界値は、1 Tbit（テラビット）/inch²程度と示唆されている、図1）。

この様な背景の中、研究代表者はこの重要問題を開拓し得る「単分子誘電体」の開発に世界で初めて成功した。^[1]「単分子誘電体」は、従来の強誘電体理論を覆し、单一分子で強誘電体特有の分極ヒステリシス（メモリ効果）を示すため、分子一つ一つに1 bitの情報を格納させることができる。従って、この「単分子誘電体」をメモリ素子として実用化できれば、既存の記録密度限界を1000倍上回る新しいタイプのメモリデバイスを創出できる【日刊工業新聞、2018年8月10日（全国版、23面）、Google News “Top Coverage”，Yahoo News “Top News”，特願：2015-232183、特願：2016-165693】。実際に、「単分子誘電体」を実装したマイクロレベルのデバイスプロトタイプを作製したところ、室温でメモリとして駆動することを明らかにしている【特願：2019-118917、特願：2019-159643】。そこで本研究では、「単分子誘電体」メモリの実用化に向け、「単分子誘電体」材料、及び、薄膜の改良に取り組んだ。

・研究内容・成果

本研究では、「単分子誘電体」メモリの実用化に向けた材料改良に着手した。具体的には、「単分子誘電体」に包接されている金属イオンとして、大きなイオン半径を有する金属イオンを用いることで、記録保持温度の向上を目指した。また、次段階として、「単分子誘電体」薄膜内の分子配向制御に取り組んだ。

以下には、本研究の核となる「単分子誘電体」の発現機構について記載した。

・単分子誘電体の発現機構

「単分子誘電体」は、世界に先駆け当研究室で立証した真に新しい物理現象であり、アニオニ性の分子、プレイスラー型ポリオ

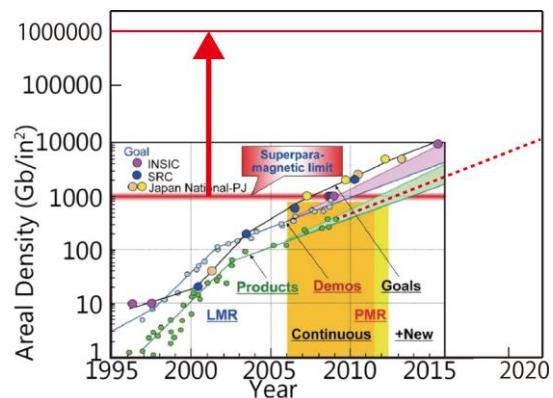


図1. 近年の記録密度の推移と、示唆されている物理的な記録密度の限界値、及び本研究での限界値。

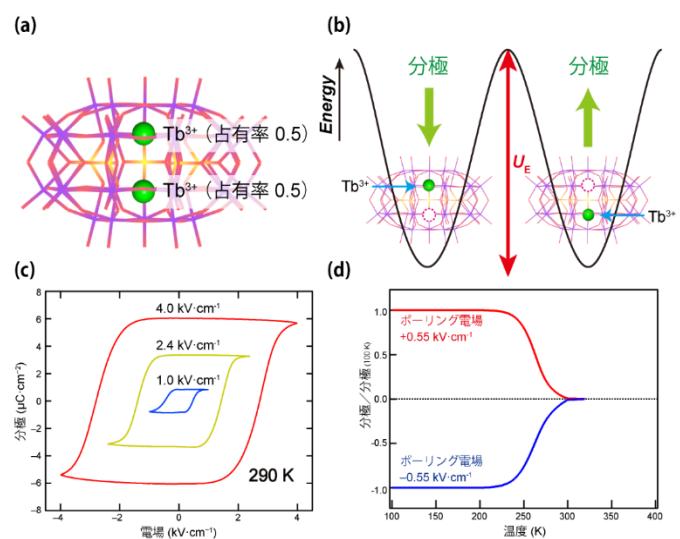


図2. (a) 分子内部に2箇所のイオン安定サイトを有する「単分子誘電体」と(b) 分極エネルギー構造。(c) 強誘電秩序を示さないにも関わらず 290Kで分極ヒステリシス、(d) 自発分極を示す様子。

キソメタレート ($K_{12}[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}O_{110}]$) を用いて達成された【図 2 a】。この分子は、籠型の分子骨格内部に中心からずれた 2箇所のイオン安定サイトを有しており、ここに 1つのテルビウムイオン (Tb^{3+}) が格納されている【図 2 a】。従って、 Tb^{3+} イオンがどちらかの安定サイトに停止すると、分子分極が発現する【図 2 b】。サイト間のイオン移動（分極反転）にエネルギー障壁が存在しているとき、障壁よりも低温領域ではイオンの位置は固定され、分子分極が凍結される【図 2 b】。この温度域で電場を印加すると、イオン移動が電場によって誘起され、分極反転を起こす。この一連の過程は单分子の中で完結するため、单分子で強誘電体に類似した分極ヒステリシスが観測されると着想した。誘電率測定より、400 K以下で明確な強誘電体転移が観測されなかつた一方、分子内のイオン移動に由来する誘電分散を観測した。観測された誘電分散からアレニウスプロットを作成し、イオン移動が止まる温度（ブロッキング温度）を見積もったところ、286 Kと算出された。この温度域で、分極の電場依存性測定や焦電流測定を行ったところ、分極ヒステリシス【図 2 c】や自発分極【図 2 d】が観測され、この分子は長距離秩序を伴わずに单分子で強誘電体の様に振舞う「单分子誘電体」であると結論付けた。従って、「单分子誘電体」をメモリとして実装すると、分子レベルまで微細化できる為、既存の記録密度限界を 1000 倍上回る超高密度不揮発性メモリを作製することが可能となる。

・研究目標の達成に向けた解決方策

【研究目標：実用化を視野に入れた記録保持温度の向上】

「单分子誘電物性」は分子内のイオン移動によって分極反転が起こることで発現する。従って、イオン移動を抑制するように分子改良を行うことで、記録保持温度を上げることが可能となる。言い換えると、イオン移動が起こればくくなれば、記録保持温度が上昇すると考えられる。実際、内包イオンを種々のランタノイドイオンに変更した時、イオン半径が大きくなるに伴ってイオン移動障壁が上昇していた【図 3】。従って、より大きなイオン半径を有するイオンに置換することで、記録保持温度の向上を狙った。具体的には、Na イオンを包接した分子について合成し、材料の誘電率・温度測定、及び各温度での分極・電場測定を行うことで記録保持温度を算出した。

・Na イオンを包接した分子の合成

既報に従い、材料を合成した。^[2, 3, 4] タングステン酸ナトリウム二水和物 (33 g) をイオン交換水 30 mL に溶解させ、85% リン酸 (26.5 mL) を滴下しながら加えた。反応溶液を水熱合成用テフロン容器に移し、120°C で 24 時間加熱した。室温まで冷却後、塩化カリウム (10 g) を加え、粗結晶を得た。沈殿をろ過後、ろ物を热水に溶解させ、蒸発法により单結晶 ($K_{14}[Na^+(H_2O) \subset P_5W_{30}O_{110}] \cdot nH_2O$) を得た。得られた单結晶 (10 g) をイオン交換水 (200 mL) に溶解させ、イオン交換樹脂 (DOWEX 50W×8) に透水させた。溶液を減圧下で蒸発させ、 $H_{14}[Na^+(H_2O) \subset P_5W_{30}O_{110}] \cdot 43H_2O$ を得た。得られた $H_{14}[Na^+(H_2O) \subset P_5W_{30}O_{110}] \cdot 43H_2O$ (3.036 g) をイオン交換水 (40 mL) に溶解させ、0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて溶液を中和した。中和後の溶液を減圧下で 70°C

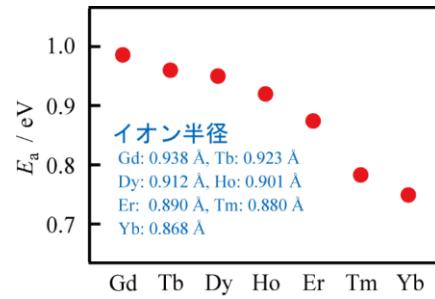


図3. 内包イオン種とイオン移動障壁との相関。イオン半径が大きくなるに従って、エネルギー障壁が上昇している。

に加熱し、 $\text{Na}_{14}[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O}) \subset \text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の固体を得た。得られた固体を 300°C で 1 時間加熱し、分子内部の水分を除去した。加熱後の試料を熱水により再結晶することで、目的物の $\text{Na}_{14}[\text{Na}^+ \subset \text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ を単結晶として得た。以降、この材料を $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ と表記する。

・交流インピーダンス測定

合成した $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ の結晶粉末を圧縮したペレット試料を用いてインピーダンス測定を実施した。その結果、460 K 以下で明確な強誘電体転移は観測されなかった。一方、得られた結果を周波数ごとに誘電損失 ($\tan\delta$) と温度でプロットしたところ、高温領域 (350–450 K)、及び、低温領域 (200–320 K) にそれぞれ誘電分散が出現した【図 4 a】。先行研究より、高温側の誘電分散が分子内イオン移動に対応することを明らかにしている。そこで、各周波数とそれに対応する $\tan\delta$ のピーク温度からアレニウスプロットを作成した【図 4 b】。その結果、エネルギー障壁 1.25 eV、ブロッキング温度 327 K と算出され、これは $\{\text{Nb} \subset \text{POM}\}$ と表記する分子（以降、 $\{\text{Nb} \subset \text{POM}\}$ と表記する）に比べて大きな値を示した（エネルギー障壁 0.96 eV、ブロッキング温度 286 K）。

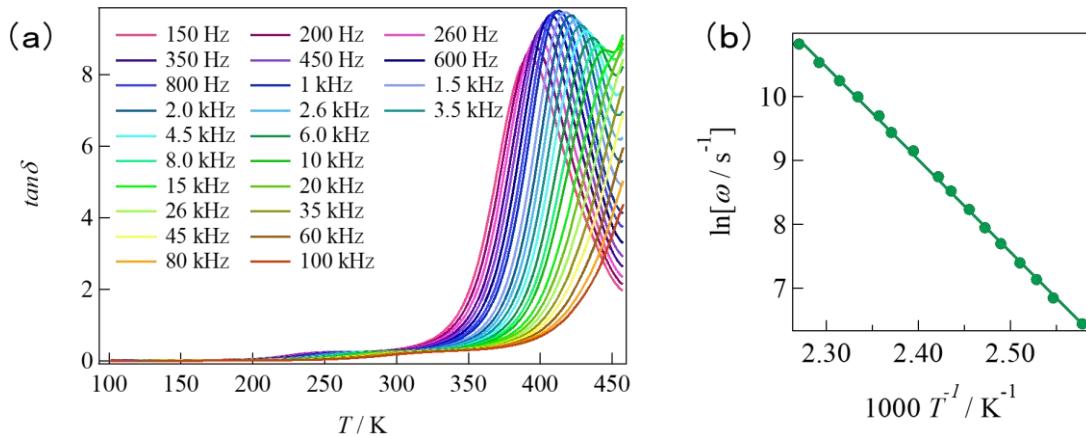


図 4. (a) $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ のペレット試料を用いて、交流インピーダンス法により測定した誘電損失の温度掃引結果。100–460 K の範囲で温度掃引を行い、 $\pm 2 \text{ V}$ の交流電場を 150–3.5 kHz の周波数で印加した。高温領域 (350–450 K)、及び、低温領域 (200–320 K) にそれぞれ誘電分散が観測された。(b) 高温領域の誘電分散のピーク温度、及び、周波数をプロットしたアレニウスプロット。

・分極の電場-温度依存性測定 ($P-E$ 測定)

次に、 $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ のペレット試料を用いて、 $P-E$ 測定を実施した。研究初段階として測定機構の改良に取り組んだ。従来の測定法では、ペレット試料に金ペーストを塗布することで電極を作製し、金ペースト-金線を介して測定基板へと接続していた。ペーストが液状であることから、測定者によるばらつきや低接触性などが問題として挙げられる。そこで、研究代表者は金ペーストを使わず、試料と電極間の接触を改善し、再現性のある良質なデータを得ることを目指し、物性測定用セルを設計した。電極には SUS を用い、絶縁層としてセラミックを用いた。特に、試料と電極間の接触を良くするため、ばねを用いた。以降の測定は、作製した物性測定用セルを用いて実施した。

電場掃引速度を 0.1 Hz、外部電場の最大値を $\pm 3.3 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ として測定したところ、3

32 K以上で明確な分極ヒステリシスが観測され、357 Kで最大の自発分極値 $3.9 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ を示した【図5 a】。この結果について、横軸を温度、縦軸を分極値として、 $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ と $\{\text{Tb}^{3+} \subset \text{POM}\}$ を比較した【図5 b】先行研究において、 $\{\text{Tb}^{3+} \subset \text{POM}\}$ は、290 Kでz残留分極の最大値を示している。 Tb^{3+} イオンよりもイオン半径の大きな Na^+ イオンを用いることで、57 Kもの記録保持温度の向上に成功した($r_{\text{Tb}} = 0.923 \text{\AA}$, $r_{\text{Na}} = 1.02 \text{\AA}$)。以上の結果より、イオン半径の異なる金属イオンを用いることで記録保持温度を調整できることを明らかにした。今後は、より大きなイオン半径を有する金属イオンを有する「单分子誘電体」の合成を行い、記録保持温度の更なる向上に取り組む。

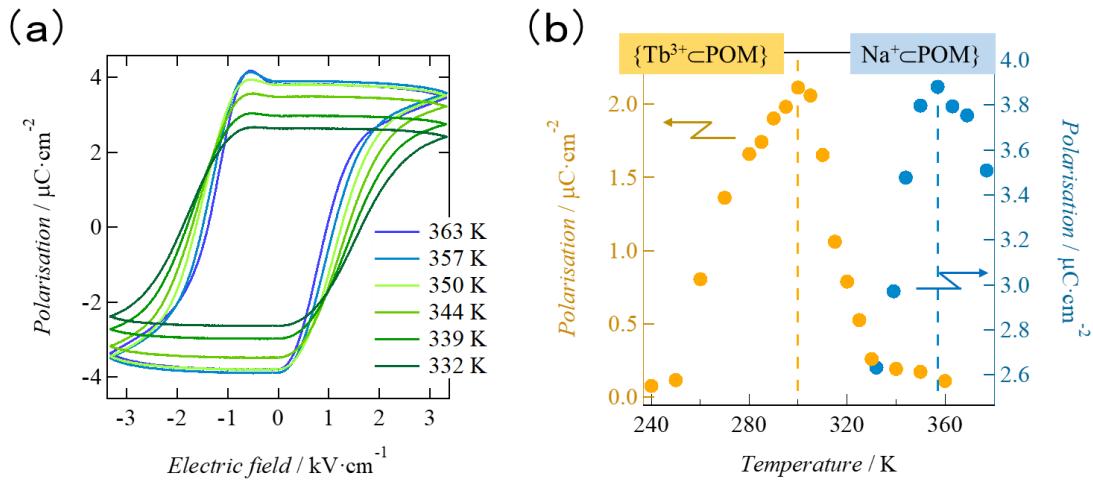


図5. (a) $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ のペレット試料を用いて測定した $P-E$ 測定の結果。室温以上の領域において、強誘電体に類似した分極ヒステリシスが観測された。(b) $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$ 及び、 $\{\text{Tb}^{3+} \subset \text{POM}\}$ の残留分極の温度依存性比較。(黄色 : $\{\text{Tb}^{3+} \subset \text{POM}\}$, 青色 : $\{\text{Na} \subset \text{POM}\}$)。

・「单分子誘電体」薄膜の分子配向制御

上記の結果より、イオン半径の大きな金属イオンを用いることで記録保持温度を向上させることができることを明らかにした。そこで次段階として、将来的な单分子メモリの実用化に向け、「单分子誘電体」薄膜の分子配向制御に着手した。「单分子誘電物性」を示すプレイスラー型ポリオキソメタレートは橙円の籠型形状を有しており、円に対して垂直方向にイオンが移動することで特性を発現する。従って、薄膜内で分子配向を揃えることができれば、全ての分子が安定した特性を示すため、单分子レベルまで微細化しても高性能な不揮発性メモリを提供することになる。そこで、研究代表者は、陰イオン(アニオン)である「单分子誘電体」の電荷中和に用いられる陽イオン(カチオン)に着目した。カチオンは、薄膜内で「单分子誘電体」間の隙間を埋めるように不規則に分布している。ここでカチオンは、有機・無機問わず様々なイオンを用いることができる為、材料改良が非常に容易である。特に、フレキシブルな側鎖を有する有機分子は容易に構造を変形可能であり、アニール(熱・電界など)処理によって、構造変形し得る環境を与えることで配向制御が可能になると着想した。

・カチオンの交換方法

$K_{12}[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}O_{110}]$ (10 g) をイオン交換水 (200 mL) に溶解させ、イオン交換樹脂 (DOWEX 50W×8) に透水させた。溶液を減圧下で蒸発させ、 $H_{12}[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}O_{110}]$ を得た。得られた沈殿をイオン交換水に溶解させ、交換したいカチオンを含む水溶液と混合することで、目的の化合物を得た。

・分子配向制御方法

種々のカチオンを用いて、薄膜について評価したところ、テトラブチルアンモニウム（以降、TBAと記載する）を用いた塩で一定の成果を得た。まず、合成したTBA塩をアセトニトリルに溶解させ、重量濃度1.5 wt %溶液を調整した。調整した溶液を、スピンドルコーターによって2インチSiウェハ上に成膜した。回転速度は2400 rpm、回転時間は30秒に設定した。成膜後、80°Cに熱したホットプレート上で2分間加熱し、薄膜基板を得た。作製した基板を150°Cに熱した炉内に設置し、窒素雰囲気下で2週間のアニール処理を行った。尚、アニール処理段階で材料が分解しているかどうかを確認するため、TBA塩の粉末を炉内に設置し、赤外吸収分光法 (IR) により評価した。測定したIRスペクトルより、アニール処理前後で顕著な変化は確認されず、分子構造が安定に保持されていることが明らかになった。次に、アニール処理前後における薄膜の分子配向について透過電子顕微鏡 (TEM) から評価した。TEM測定に適した試料を用意するため、イオンミリング法によつて基板を薄片化し、測定用試料を調整した。測定には、日本電子株式会社製の操舵型透過電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) を用い、加速電圧、及び、倍率精度はそれぞれ、200 kV, ±10%に設定した。TEMにおいて、電子密度の小さい軽元素（炭素、水素、窒素など）は直接観測することができない。実際に測定したTEMの結果を図6に示した。アニール処理前の観察像に着目すると、配向性に関わる顕著な特徴は観測されず、薄膜内で「単分子誘電体」が不規則に配向していることが推察される。一方で、アニール処理後においては、観察像が劇的に変化し、測定領域内に干渉縞が観測された。ここで干渉縞とは、分子や原子が多層にわたり規則配列している際に観測されるものであり、薄膜内で「単分子誘電体」が規則配列していることが示唆された。以上の結果より、外場（熱・光など）に対して柔軟に構造変形し得るカチオンを用いることで、アニオンである「単分子誘電体」の分子配向を制御する方法の開発に成功した。これらの成果は、一件の特許として出願している。

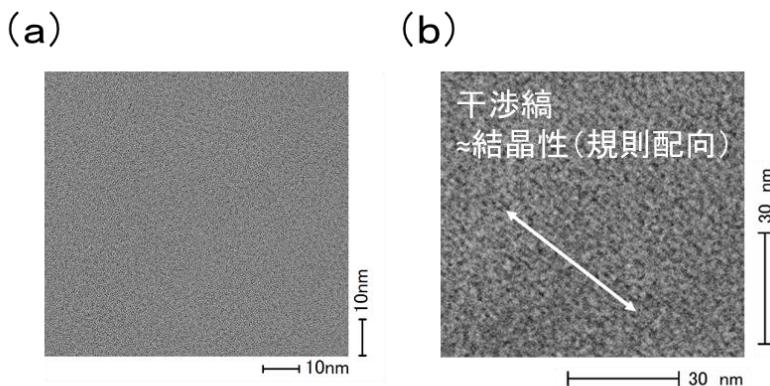


図6. (a) アニール処理前、及び、(b) アニール処理後のTEM測定結果。

・「単分子誘電体」メモリへの展望

最終段階として、改良した「単分子誘電体」を実装した不揮発性メモリの開発に着手した。素子構造には、先行研究で一定の成果が得られている電界効果型トランジスタ (FET) 構造を選択し

た。FETでは、現行のCMOSプロセスによって微細化・集積化の方法が確立されており、実用化を見据えた際にも有効であると考えられる。現在は、素子構造の設計を終え、デバイス作製に取り組んでいる。今後は、作製したFETのトランジスタ特性の評価や、メモリ特性や分極反転速度などについて解析を進め、「单分子誘電体」メモリの実用化を目指す。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、单分子で恰も強誘電体の様に振舞う分子「单分子誘電体」を用いて、「单分子誘電体」の改良、及び、「单分子誘電体」薄膜の分子配向制御に取り組んだ。実際にメモリデバイスとして用いる場合、より高い記録保持温度が必要であると考えられており、「单分子誘電体」に包接されている金属イオンにイオン半径の大きなNa⁺イオンを用いることで課題解決を目指した。交流インピーダンス法により誘電率を測定したところ、強誘電体転移が観測されなかった一方で、分子内イオン移動に起因する誘電分散を観測した。イオン移動が停止すると考えられる温度域でP-E測定を実施したところ、357 Kで自発分極の最大値を示し、記録保持温度の向上に成功した。当該研究によって、社会実装を目指す上で必要とされる記録保持温度450 Kまで向上させるための技術的指針を得た。今後は、よりイオン半径の大きなイオンを分子内に包接させ、誘電率やP-E測定などを実施し、上記課題の達成を目指す。

次段階として、「单分子誘電体」薄膜の分子配向制御に取り組んだ。将来的な单分子レベルのデバイス開発を想定した際、薄膜内で「单分子誘電体」の分子配向を揃えることが必須となる。そこで、本研究ではアニール処理による分子配向制御に取り組んだ。まず、「单分子誘電体」の対カチオンとして、柔軟な有機側鎖を有するテトラブチルアンモニウムを用いた。STEMより、アニール処理前後の薄膜について評価したところ、アニール処理後の観察像においてのみ干渉縞が観測されることを明らかにした。以上の結果より、アニール処理によって「单分子誘電体」の分子配向が制御できることが示唆された。本成果は、一件の特許として出願している。

現在は、「单分子誘電体」を実装したデバイスの作製に取り組んでいる。構造には、先行研究より一定の成果が得られている電界効果型トランジスタ構造（FET）を用いた。今後は、デバイス作製を中心に研究を進め、メモリ特性について詳細な評価を行う。また、引き続き材料改良にも取り組み、「单分子誘電体」メモリの実用化を目指す。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] C. Kato, S. Nishihara, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 13429-13432.
- [2] I. Creaser, T. Pope, et al., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 1573-1578.
- [3] K. Takahashi, T. Sano, and M. Sadakane, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640, 1314-1321.
- [4] M. N. K. Wihadi, S. Nishihara, M. Sadakane, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2020, 93, 461-466.

・発表論文・特許出願等

- ①「単分子誘電体膜および単分子誘電体膜の製造方法」特願：2020-128339
出願日：2020年7月29日
- ②「分子メモリおよび分子メモリの製造方法」〔米国移行〕F19039-US
PCT/2020/27690
- ③「圧電材料及び圧電素子」特願：2022-032652 出願日：2022年3月3日

研究課題 Research Project	三重項励起子のリサイクルによる高性能な有機レーザーの実現 Realization of high-performance organic lasers with triplet recycling		
研究代表者 Research leader	松島 敏則 Toshinori Matsushima		
所属機関名 Affiliation	九州大学 Kyushu University	役職名 Position	准教授 Associate professor

・研究概要 (Abstract)

有機レーザー発振特性を低下させる原因として、有機膜中に形成される三重項励起子が考えられる。なぜならば、三重項励起子は発光を失活させ、有機膜を不安定化させるからである。そこで本研究では、三重項-三重項アップコンバージョン(TTU)により三重項励起子を一重項励起子に変換することにより、三重項励起子に起因する課題を解決することを目指した。有機レーザー色素である BDAVBi をアントラセン系化合物である NaNaP-A に分散させることにより、BDAVBi で形成される三重項励起子を NaNaP-A に移動させ、次に、TTU により NaNaP-A の一重項励起子に変換させた後に BDAVBi に戻す一連のリサイクルプロセスを実現した。本リサイクルプロセスを用いることにより、通常は実現が困難な時間スケールで光励起型のレーザーを発振させることに成功した。本研究成果は、サイエンスとテクノロジーの両面に光を当てる画期的なものであり、次世代の材料・エレクトロニクス分野に多大な貢献をもたらすものである。

An issue, which causes organic laser performance to decrease, is formation of triplet excitons in organic films because the triplet formation quenches emission from organics and makes organic films photochemically unstable. In this study, we focus our attention on establishing conversion from the triplets to the singlets with a triple-triple up-conversion (TTU) process. We doped an organic laser dye BDAVBi into an anthracene derivative NaNaP-A. In BDAVBi doped NaNaP-A films, the triplet transfer happened from BDAVBi to NaNaP-A, and the triplets were converted into the singlets in NaNaP-A with the TTU. The singlets formed on NaNaP-A were then transferred to the singlet state of BDAVBi, followed by emission from the BDAVBi's singlets. With this unique conversion process, we realized efficient lasing from BDAVBi in a very long timescale. Our results open a way to realize organic laser devices with even higher performance and greatly contribute to next-generation materials science and electronics.

・研究目的

1987 年に米国イーストマン・コダックの Ching Wan Tang と Steven Van Slyke により非常に高効率で発光する薄膜・積層型の有機 EL 素子構造が提案された[1]。この構造は基本構造として現在まで用いられ続けている。様々な新規有機材料の開発や動作機構の理解が進んだ結果、現在の有機 EL 素子の発光効率と耐久性は飛躍的に向上し、実用化レベルまで到達した。最近では国内外の様々なメーカーから次世代型のディスプレイや照明として有機 EL 素子が市販されるようになった。しかし、イーストマン・コダックの報告から約 30 年間、電流注入型の有機半導体レーザーは実現されていなかった。2019 年に我々は、三重項やポーラロンによる励起状態の失活、大電流注入、光

共振器の組み込み等の様々な課題を解決し、その結果、電流注入型の有機半導体レーザーを世界で初めて実現した[2]。図1は、我々が撮影した駆動中の有機半導体レーザーの写真である。光共振器中の有機膜に数百 A/cm²の大電流密度を注入すると、半値幅 1nm 以下のレーザー発振が観測された。しかし、レーザー発振閾値と安定性に大きな課題が残されている。今後の有機半導体レーザーの実用化を考えると、これら課題を早急に克服する必要がある。

レーザー発振閾値と安定性に課題が生じる大きな原因の一つは、三重項励起子の形成である。有機膜中で電子とホールが再結合すると発光性の一重項励起子と非発光性の三重項励起子が 1:3 の割合で形成される[3]。つまり、レーザー発振に寄与する発光性の一重項励起子の生成割合は 25% と低い。残りの 75% の三重項励起子は熱エネルギーを放出しながら失活する。光励起下においても系間交差により三重項励起子が形成されるが、電流励起の場合よりもはるかに少ない。三重項励起子は一重項励起子を失活させることが知られている[4]。このことは、三重項励起子が有機膜中で形成されるとレーザー発振閾値が増加することを意味する。さらに、三重項励起子は不安定である場合が多く、その結果、駆動中の有機材料の劣化を引き起こす[5]。レーザー発振閾値と安定性の課題を克服するためには、三重項励起子の制御が極めて重要である。

以前に我々は、深い三重項励起準位を持つ有機材料(三重項除去剤)を有機レーザー色素に添加した[6]。三重項励起子を有機レーザー色素から除去剤へと移動させることができるように、従って、レーザー発振特性を向上させることに成功した。しかし、除去剤に移動させた後の三重項励起子は熱失活した。そこで本研究では、除去剤に三重項-三重項アップコンバージョン(triplet-triplet up-conversion; TTU)の機能を付与すること

を着想した。この TTU プロセスを用いれば、非発光性である三重項励起子を発光性の一重項励起子へとリサイクルすることができ、それにより上記課題の解決が期待される。

・研究内容・成果

本研究では、三重項のリサイクルを実現するための材料として、NaNaP-A と BDAVBi を用いた。分子構造を図2に示す。TTU を生じさせるホストとして用いた NaNaP-A 膜中にレーザー色素として BDAVBi を 3wt.%で分散させた(以後、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜と呼ぶ)。有機レーザー色素を分散させずに薄膜化する



図1. 電流注入型有機半導体レーザーからのレーザー発振

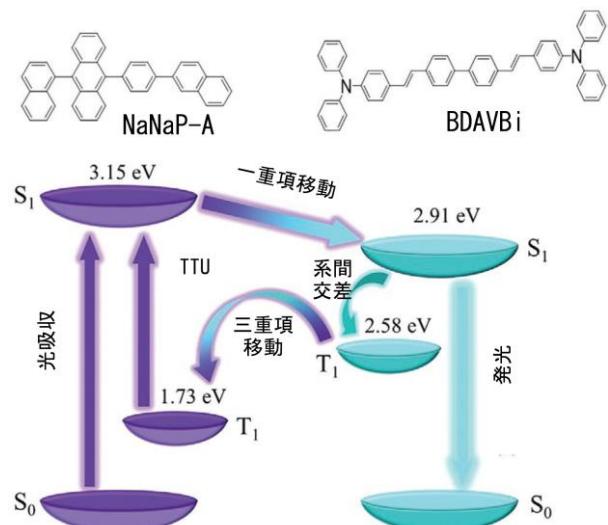


図2. NaNaP-A と BDAVBi の分子構造と BDAVBi : NaNaP-A 分散膜における TTU リサイクルプロセス。図中の S₀ は一重項基底準位、S₁ は一重項励起準位、T₁ は三重項励起準位を示す。

と濃度消光により発光量子収率が低下する。しかし、有機レーザー色素を別のエネルギーギャップが大きな有機ホスト膜に分散させると濃度消光が抑制され、それにより高い発光量子収率が得られる。実際に、BDAVBi 膜(ホスト膜に分散無し)の発光量子収率は約 30%であった。ここで BDAVBi : NaNaP-A 分散膜では発光量子収率は約 80%まで増加した。発光量子収率の増加によりレーザー発振特性の向上が期待される。

BDAVBi : NaNaP-A 分散膜におけるリサイクルプロセスを、図 2 のエネルギー準位図を用いて説明する。光吸収により NaNaP-A の一重項基底準位 S_0 から一重項励起準位 S_1 への遷移が生じる。BDAVBi の一重項励起準位 S_1 は NaNaP-A の一重項励起準位 S_1 よりもエネルギー的に低いために、一重項エネルギー移動により BDAVBi の一重項励起子が形成される。この一重項エネルギー移動はフェルスター機構により生じる。BDAVBi の一重項励起子の大部分は、一重項基底準位 S_0 へと遷移する過程で発光する。しかし、BDAVBi の一重項励起子の一部は系間交差により三重項励起子に変換される。通常の有機膜では系間交差により生じた三重項励起子により一重項励起子が失活する問題が生じる。さらに、安定性の低下も大きな問題である。本研究で用いた NaNaP-A は深い三重項励起準位 T_1 を有するために、BDAVBi の三重項励起準位 T_1 から NaNaP-A の三重項励起準位 T_1 へと三重項エネルギー移動が生じる。この三重項エネルギー移動はデクスター機構に基づく。さらに、NaNaP-A の三重項励起子と別の NaNaP-A の三重項励起子が衝突することにより TTU が生じる。NaNaP-A のようなアントラセン系誘導体では高効率な TTU が生じることが知られている[7]。TTU により NaNaP-A の三重項励起子は一重項励起子へと変換される。次に、TTU により形成された NaNaP-A の一重項励起子は BDAVBi の一重項励起子へと戻される。このプロセスが何度も繰り返されることによって、膜中の三重項励起子の密度が減少し、その結果、三重項励起子に起因した一重項励起子失活と安定性の問題が解決される。

BDAVBi : NaNaP-A 分散膜からは BDAVBi の一重項励起子からの発光のみが観測され、NaNaP-A の一重項励起子からの発光は全く観測されなかった。この結果は、NaNaP-A から BDAVBi へと効率的な一重項エネルギー移動が生じていることを示すものである。さらに、TTU が生じていることを明らかにするために、BDAVBi からの過渡発光を 50 μ s の長い時間領域で測定した[図 3(a)]。通常、BDAVBi の一重項励起子からの発光は数 ns の短い時間スケールで生じる。ところが、NaNaP-A に分散させた BDAVBi からは数 ns の短い発光成分に加えて、数十 μ s の非常に長い時間スケールの発光成分が観測された[図 3(b)]。この長寿命の発光成分は TTU 理論で説明す

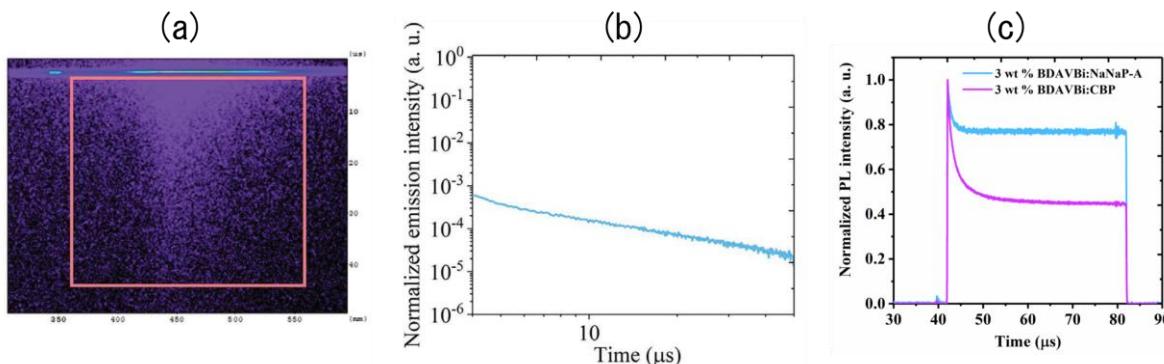


図 3. (a) BDAVBi : NaNaP-A 分散膜からの過渡発光のストリーカカメラ像. (b)ストリーカカメラ像の赤枠内から抽出した発光の減衰曲線. (c) BDAVBi : NaNaP-A 分散膜と BDAVBi : CBP 分散膜(リファレンス)に矩形波型励起光を照射した際の発光応答.

ることができ、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜中で確かに TTU が生じていることを明らかにした。

TTU によるリサイクルプロセスが生じれば、三重項励起子による一重項励起子の失活が抑制される。このことを実験的に検証するために、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜に $20\mu\text{s}$ の矩形波型励起光を照射した際の発光応答を測定した。励起光波長は 355nm 、励起光強度は約 1000W cm^{-2} とした。リファレンスとして有機 EL 素子で用いられる有名なホスト材料である CBP を採用した。BDAVBi : CBP 分散膜では、図 3(c)に示すように、発光強度が時間とともに大きく減少した。三重項励起子による一重項励起子の失活が生じているためである。他方、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜では、同じ矩形波型励起光を照射した際の発光の減少が大幅に抑制された。TTU に基づくリサイクルプロセスにより BDAVBi の発光失活を抑制することに成功した。

レーザーデバイス応用を検討する前に、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜の自然放射增幅光(ASE)特性を測定した。窒素レーザーからのパルス励起光(波長 337nm 、パルス幅 3.5ns 、周波数 20Hz)を BDAVBi : NaNaP-A 分散膜に照射し、生じた ASE を基板端面から測定した。励起光強度が低い場合、通常のブロードな発光(自然放出光)が観測された。励起光強度を増加させると、発光の先鋭化(誘導放出光、つまり ASE)が得られた[図 4(a)]。発光強度と発光半値幅を励起光強度に対してプロットしたものを図 4(b)に示す。ある励起光強度において半値幅の減少と発光強度の増幅が観測された。半値幅の減少と発光強度の増幅が観察された励起光強度から見積もった ASE 閾値は約 $9\ \mu\text{J cm}^{-2}$ (約 $2.5\ \text{kW cm}^{-2}$)であった。ASE 半値幅は約 11nm であった。BDAVBi : NaNaP-A 分散膜を ASE 発振させることに成功した。

次に、光励起型レーザーデバイスを作製するために、電子線リソグラフィーとイオンエッティングを駆使して酸化シリコン膜に光共振器を作製した。光共振器として一次のグレーティングと二次のグレーティングを組み合わせた複合型構造を用いた。BDAVBi : NaNaP-A 分散膜の発光波長と屈折率を考慮して、一次グレーティングのピッチは 128nm 、二次グレーティングのピッチは 256nm とした。グレーティングの深さは 65nm とした。作製した光共振器の上に BDAVBi : NaNaP-A 分散膜を作製し、レーザーデバイスとした。 355nm の光励起を行うことによりレーザー発振させた。レーザー発振中の温度上昇により有機膜が劣化することを防ぐために、レーザーデバイスはフッ素系ポリマーである CYTOP と高熱伝導率のサファイヤ基板により封止した。

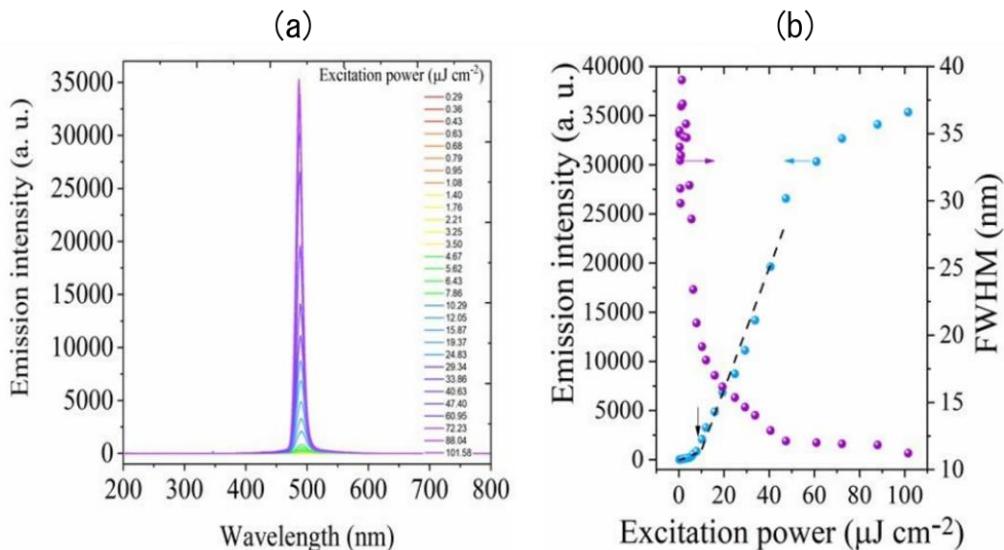


図 4. BDAVBi : NaNaP-A 分散膜の ASE 特性. (a)発光スペクトルと(b)発光強度と半値幅の励起光強度依存性.

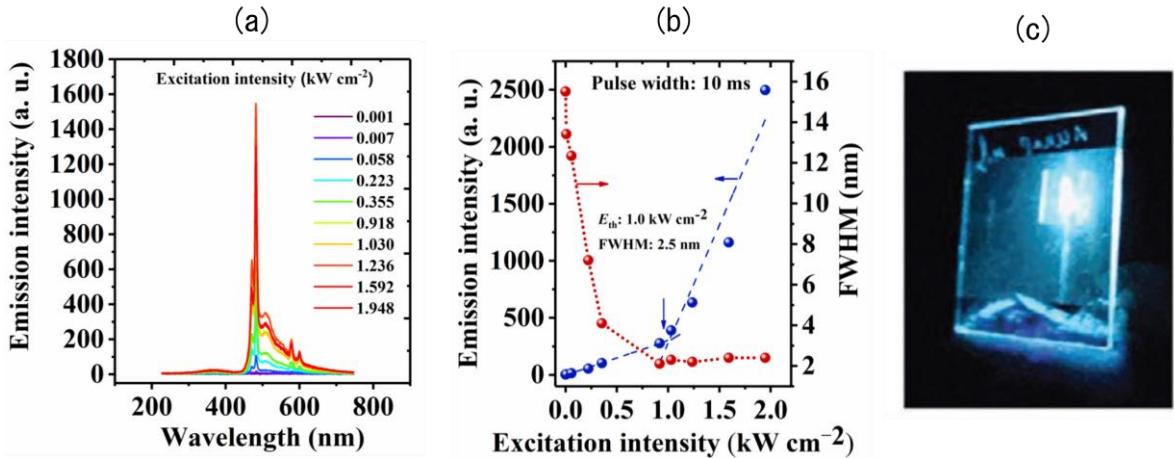


図 5. BDAVBi : NaNaP-A 分散膜のレーザー発振特性. (a)発光スペクトル, (b)発光強度と半値幅の励起光強度依存性, (c)青色レーザー発振の写真.

図 5(a)に、10ms 幅の光パルスで励起した際の発光スペクトルを示す。高励起光強度においてスペクトルの先鋭化が観測されたことから、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜からのレーザー発振であることが分かった。レーザー発振波長は約 480nm、半値幅は約 2.5nm であった。レーザー発振としては半値幅が大きすぎるようだ。今後、光共振器構造を最適化することにより閾値と半値幅の減少を目指す。図 5(b)に示す発光強度-励起光強度および半値幅-励起光強度の関係からレーザー発振閾値を見積もると、0.4–1.0 kW cm⁻² であった。前述の ASE 発振(閾値：約 2.5 kW cm⁻²、半値幅：約 11nm)と比較すると、レーザー発振の閾値(0.4–1.0 kW cm⁻²)と半値幅(約 2.5nm)の方が低かった。これは、光共振器による効果的な光干渉フィードバックが生じたためである。図 5c に BDAVBi : NaNaP-A 分散膜からのレーザー発振の写真を示す。青色レーザー発振が確認された。

BDAVBi の三重項励起子の寿命は μ s オーダーである。この時間スケールで三重項励起子の蓄積が生じ、それにより一重項励起子の失活が生じる。前述のレーザー発振測定には 10ms の光励起パルス幅を用いた。このパルス幅は BDAVBi の三重項励起子の寿命よりも 3 衍ほど長い。つまり、10ms の光励起中に三重項励起子の蓄積が生じているならば、一重項励起子の失活によりレーザー発振は生じないはずである。ところが本研究では、三重項励起子の寿命よりも長い時間スケールでレーザー発振が観測されており、つまりこの結果は BDAVBi : NaNaP-A 分散膜中で TTU による三重項リサイクルが生じている証拠となる。

前述のような光励起過程においては、一重項励起子からの系間交差により少量の三重項励起子が形成される。少量の三重項励起子の形成であっても発光失活の影響は非常に大きい。有機 EL 素子で用いられる電流励起を考えると、三重項励起子は一重項励起子の 3 倍の量が形成される。そのため、三重項励起子による発光の失活がより深刻になる。そこで本研究では、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜を用いた有機 EL 素子を作製し、電流励起した際の発光特性を評価した。比較のために、BDAVBi : CBP 分散膜を用いた有機 EL 素子も作製した。有機 EL 素子構造は、ガラス基板/ITO 透明電極(100nm)/NPD ホール輸送層(35nm)/BDAVBi : NaNaP-A 発光層もしくは BDAVBi : CBP 発光層(15nm)/TPBi 電子輸送層(65nm)/LiF 電子注入層(0.5nm)/Al 電極(80 nm)とした。この構造では ITO から注入されたホールは NPD 層を通って発光層に到達し、逆側の Al から注入された電子は TPBi 層を通って発光層に到達する。発光層に到達した電子とホールが再結合することにより BDAVBi から発光が生じる。この素子の外部量子効率特性を見ると[図 6(a)]、BDAVBi : CBP 発光層を用いた際には外部量子効率の大きな減少が観測された。三重項励起子による一重項励起子

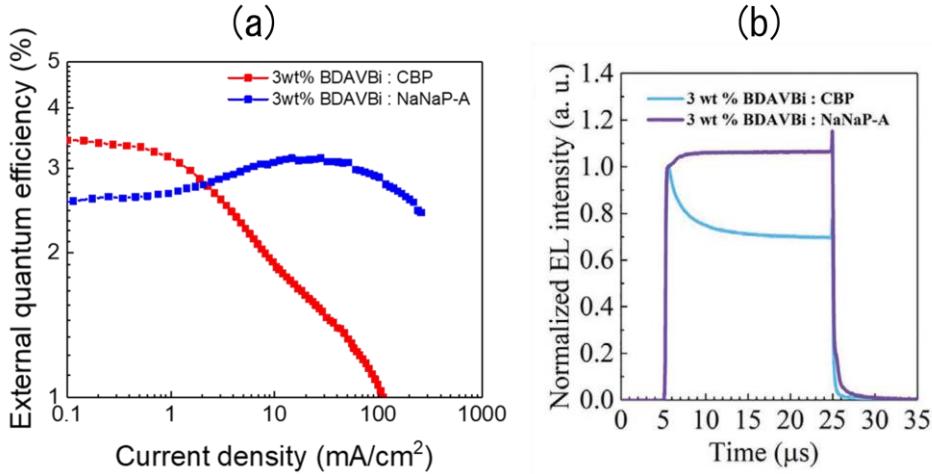


図 6. 有機 EL 素子の(a)外部量子効率特性と(b)発光応答特性

の失活が生じた結果である。他方、BDAVBi : NaNaP-A 発光層を導入したデバイスでは TTU リサイクルプロセスが効果的に働いているために、外部量子効率の減少が大幅に抑制されていた。

次に、電流励起下における三重項励起子による発光失活をさらに詳しく検討するために、前述の有機 EL 素子を 20μs 幅の電気パルスで駆動させて発光応答を評価した。測定結果を図 6(b)に示す。BDAVBi : CBP 系においては、図 3(c)の応答特性と同様に、三重項励起子の蓄積により発光が時間とともに減少した。しかし、BDAVBi : NaNaP-A においては発光の減少は観測されなかった。この結果は、NaNaP-A により三重項励起子の蓄積が抑制されていることを示す。さらに、BDAVBi : NaNaP-A の発光応答においては、初期の発光強度は上昇し、パルス印加後に大きな遅延成分が観測された。このことは、TTU により通常は非発光性である三重項励起子がリサイクルされ、それにより一重項励起子が新たに形成されている可能性が考えられる。

・今後の取り組み・まとめ

本研究ではアントラセン系化合物である NaNaP-A を用いることによってレーザー色素である BDAVBi の三重項励起子を一重項励起子に TTU リサイクルすることに挑戦した。エネルギー準位の精密測定や光物性の詳細な解析により、BDAVBi : NaNaP-A 分散膜において TTU リサイクルプロセスが生じ、それにより三重項励起子が一重項励起子に変換されていることを明らかにした。次に、TTU リサイクルプロセスを用いることにより、三重項励起子による発光失活が大幅に抑制されていること実験的に確認した。さらに、TTU リサイクルプロセスを用いることで、通常は実現が困難な長時間スケールで光励起レーザー発振させることに成功した。世界初の TTU リサイクルプロセスを用いたレーザー発振である。関連する研究成果は査読付きの原著論文として欧米の一流誌 Advanced Optical Materials に掲載された。

我々の最終目標は、今回提案する TTU リサイクルプロセスを用いて電流励起型有機半導体レーザーの高性能化を狙うことである。TTU リサイクルプロセスを考慮すれば、理論的には従来の一重項励起子の生成割合(25%)を約 70%まで高めることができる[7]。一重項励起子の生成割合を高めることは有機半導体レーザーの性能向上に直結する。三重項励起子の密度を減少させれば、レーザー発振閾値減少や安定性向上も期待される。三重項励起子の除去と TTU を同時に生じさせるレーザー発振システムはこれまでに報告されておらず、本研究オリジナルの試みである。時間的制約により TTU リサイクルプロセスを導入した有機半導体レーザーの研究を十分に行うことは難しかつ

たが、本研究により TTU リサイクルプロセスの学理が深化した。現在、TTU リサイクルプロセスを導入した有機半導体レーザーの作製に取り組んでいる最中である。

産業応用の観点から有機半導体レーザーには様々なメリットがある。プラスチック基板上に成膜すると有機デバイスは曲げることができる。この利点を利用すれば、用途や設置場所の拡大が期待される。例えば、フレキシブル携帯電話に搭載する顔認識用の面発光レーザーなどが挙げられる。有機 EL 素子の発光の半値幅は非常に大きい(数十 nm)。他方、有機半導体レーザーの半値幅は非常に小さい(1nm 以下)。有機 EL 素子の代わりに有機半導体レーザーをピクセルとして配置すれば、超高色純度のディスプレイが誕生する。有機半導体レーザーは低コストプロセスで作製することができるため、安価な VR ゴーグルやディスポーズブルな分析や医療ツールへの応用も期待される。有機半導体レーザーの最大の特徴は、分子設計による発光波長の連続的制御である。この利点を用いれば、既存の無機半導体レーザーでは難しい発光波長が容易に得られるようになる。本研究で得られた成果は学術的インパクトの大きさだけでなく、産業応用の観点からも意義深いと考えられる。

・謝辞

本研究を推進するにあたり、ご支援を賜わりました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。今後も関連するサイエンスとエレクトロニクス分野の発展のため、教育・研究に邁進いたします。

・参考文献

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913, 1987.
- [2] A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, F. Bencheikh, S. Terakawa, W. J. Potscavage, Jr., C. Qin, T. Fujihara, K. Goushi, J.-C. Ribierre, and C. Adachi, *Appl. Phys. Express*, 12, 061010, 2019.
- [3] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* 60, 14422, 1999.
- [4] Y. Zhang, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 84, 241301, 2011.
- [5] T. Matsushima, S. Yoshida, K. Inada, Y. Esaki, T. Fukunaga, H. Mieno, N. Nakamura, F. Bencheikh, M. Leyden, R. Komatsu, C. Qin, A. S. D. Sandanayaka, and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* 29, 1807148, 2019.
- [6] B. S. B. Karunathilaka, U. Balijapalli, C. A. M. Senevirathne, Y. Esaki, T. Matsushima, A. S. D. Sandanayaka, and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* 30, 2007078, 2020.
- [7] R. Ieuji, K. Goushi, and C. Adachi, *Nat. Commun.* 10, 5283, 2019.

・発表論文

Chathuranganie A. M. Senevirathne, Seiya Yoshida, Morgan Auffray, Buddhika S. B. Karunathilaka, Kenichi Goushi, Atula S. D. Sandanayake, Toshinori Matsushima*, and Chihaya Adachi*, Recycling of triplets into singlets for high-performance organic lasers, *Advanced Optical Materials*, Volume 10, Issue 1, Page 2101302, Year 2021.

研究報告集 第4集

2022年9月1日発刊

発行者 一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町36番地 サムコ株式会社内

TEL : 075-621-0711 FAX : 075-621-0936

E-mail : samco-stf@samco.co.jp

<https://www.samco.co.jp/foundation/>
