

電気伝導性と応答速度を両立する 新しいゲル状電気化学トランジスタを開発

トランジスタはPCやスマートフォンなどの電子機器などに組み込まれている、電流のオン/オフを制御する重要な素子です。実用化されているトランジスタの大半は、シリコンなどの硬い無機材料で作られており、少ないエネルギーで安定的に動作しますが、近年は、より幅広い用途に対応できる、柔軟性を持つフレキシブルデバイスの開発が進められています。その一つに、有機材料を用いたトランジスタがありますが、流すことができる電流の量が少ないことが欠点です。これを解決するデバイスとして登場した、有機電気化学トランジスタ(OECT)は、従来の有機トランジスタよりも、千倍以上の電流を流すことができますが、電流のオン/オフが切り替わる際の応答速度が非常に遅いという課題がありました。

このような電気化学トランジスタの問題を克服するため、今回、本研究グループは、幅数十ナノメートルの有機半導体ナノファイバー中に、その100倍の重量比のイオン液体を取り込んだゼリー状材料「 π イオンゲル」を、電極上にのせるだけで機能する、新しい電気化学トランジスタ「PIGT」(π -ion gel transistor)の開発に成功しました。これにより、これまでに報告されている蓄積モード電気化学トランジスタと比較して、約50分の1の20マイクロ秒以下という世界最高速の応答性と、非常に大きな電気伝導性の両立を実現しました。このデバイスは、作製プロセスの簡便さとゲル特有の柔軟さから、フレキシブル電子デバイスへの応用が期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

山本 洋平 教授

櫛田 創 日本学術振興会特別研究員

研究の背景

トランジスタは、パソコンやスマートフォンなどの電子機器などに組み込まれている、電流のオン/オフを制御する重要な素子です。トランジスタには、それぞれドレイン、ソース、ゲートと呼ばれる3つの端子があり、ゲートにかけた電圧の大きさによって、ソースとドレインの間の電流を制御する仕組みです。現在実用化されているトランジスタの大半は、シリコンなどの硬い無機材料で作られています。無機トランジスタは、安定性や機能性が高く、少ないエネルギーで安定的に電子機器を動作させることができます。一方で、人間や動植物の表皮に直接張り付けて、ヘルスケアや動作感知などに用いることのできる、フレキシブルデバイスの開発が進められています。無機材料はその剛直さゆえ、生体など軟らかく屈曲した表面に密着させるには不向きですが、有機材料でできたトランジスタは、材料由来の柔軟性からフレキシブルデバイスへの応用が期待されています。しかしながら、無機トランジスタと比較して有機トランジスタは、流すことができる電流の量が少ない点が問題の一つとして挙げられます。

これを解決するデバイスとして、有機電気化学トランジスタ (OECT) ^{注1)} が挙げられます。従来の有機トランジスタは、ゲートに電圧をかけても数ナノメートル (1 mm の 10 万分の 1) 程度の厚みにしか電流が流れず、残りの半導体部分は絶縁体のままであるのに対して、OECT は半導体層全体が導電層となります。つまり、膜厚の分だけ流れる電流が増大し、従来の千倍以上の電流が得られます。これは、ゲートに電圧がかかった時に半導体膜の外部からイオンが注入され、膜全体に電荷が与えられることによるものです。しかしながら、これらはイオン輸送およびイオンによるドーピング^{注2)} を伴うため、電流のオン/オフが切り替わる際の応答速度が非常に遅い (ミリ秒から数秒) という欠点がありました。

研究内容と成果

このような有機トランジスタの課題を解決するため、本研究では、有機半導体ファイバー^{注3)} とイオン液体^{注4)} からなるゼリー状材料 (π イオンゲル^{注5)}) を電極上にのせるだけで動作する PIGT (π -ion gel transistor) というデバイス構造を考案しました (図 1a,c)。この π イオンゲルは、その 99% がイオン液体で構成されており、イオン液体単体と同程度のイオン導電性を示します。また、残りの 1% を占める有機半導体は、数十ナノメートル幅のファイバーが絡み合うことで、ゲル中に蜘蛛の巣のようなネットワークを構成しています (図 1b)。このような複雑なネットワーク構造は、分子がもつ自己集合化能^{注6)} に由来し、特定の条件下に置いておくだけで形成されます。

具体的なデバイス構造と動作原理を図 2 に示します。ゲートに電圧がかかっていないとき、 π イオンゲル内の有機半導体は、電荷が与えられていないため絶縁体として振る舞い、ソースとドレインの間に電流は流れません (図 2 a)。一方で、ゲートに電圧がかかると、 π イオンゲル内部のイオン液体が高速で応答し、イオンがソースとドレインの周辺で電気二重層^{注7)} という薄い層を形成します (図 2 b)。この層のおかげで、電極から半導体ファイバーに電荷が注入されます。また、注入された電荷は、有機半導体ファイバーの 100 倍量あるイオンによって安定化されて膜全体に電荷が広がり、 π イオンゲルは黒色に変化します (図 2 c)。

通常のトランジスタとは異なり、このデバイスは体積的な電流、すなわち電極が厚いほど多くの電流を流すという、OECT に似た挙動を示します。その結果、 -3.3 V という低い閾値電圧^{注8)} で 133 マイクロゼーベックに及ぶ高いトランスコンダクタンス^{注9)} を示しました (図 3)。これらの値は、OFET に比べて、10 分の 1 の閾値電圧で 300 倍のトランスコンダクタンスを得たことを意味します。このような高い電気伝導性は、無機トランジスタに匹敵するものです。

この π イオンゲルは、イオン液体単体と同程度のイオン伝導性を示します (図 4a)。また、内在するゲルファイバーとイオン液体の界面面積が、従来の OECT を含むほとんどのトランジスタで採用されてい

る積層構造界面よりもはるかに大きいことから、応答速度が 20 マイクロ秒以下（従来の約 50 分の 1）という驚くべき数値を示しました（図 4b）。これは、これまでに報告されている蓄積モード^{注 10)}の電気化学トランジスタの中で最速です。

今後の展開

今回作製したデバイスは、トランジスタとしての機能に加え、3 電極があらかじめ描かれた基板の上に、 π イオンゲルをのせるだけで動作するため、印刷技術や集積回路化との親和性が高い上、ゲル材料ならではの柔軟性があり、フレキシブルデバイスとしての応用が可能です。また、積層構造デバイスとは異なり、作製プロセスにおけるエラーが起りにくく、薄膜化する必要もないことから、量産化も容易と考えられます。安価なため、使い捨てのフレキシブルセンサーなどにも利用できます。今後さらに、有機半導体の耐久性を改善することで、柔軟性・電気伝導性・耐久性という特徴を備えた有機電子デバイスの実現が期待できます。

参考図

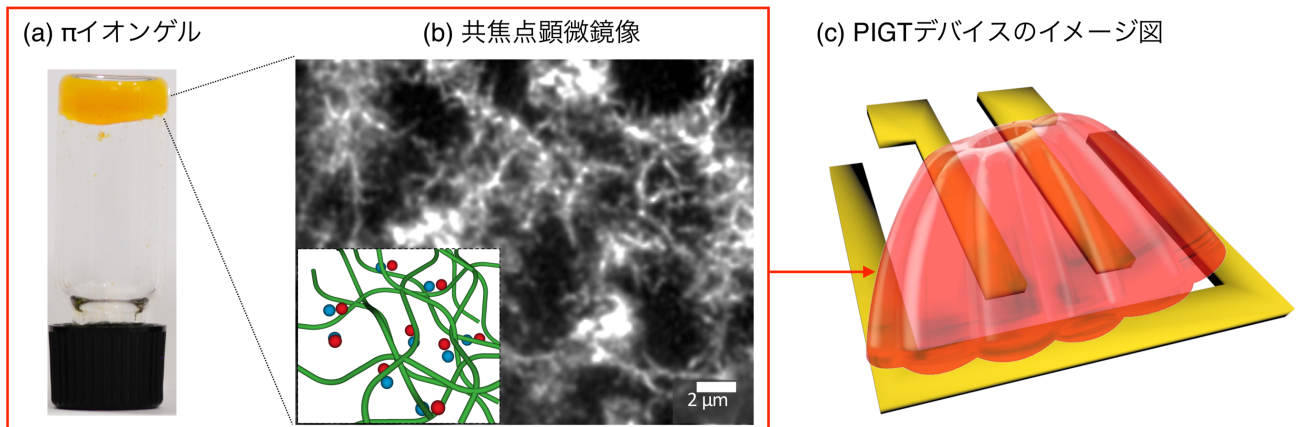


図1 (a)本研究で開発したゼリー状材料 (π イオンゲル)。(b) π イオンゲルの内部構造の共焦点レーザー顕微鏡像と模式図。(c)PIGT デバイスのイメージ図。

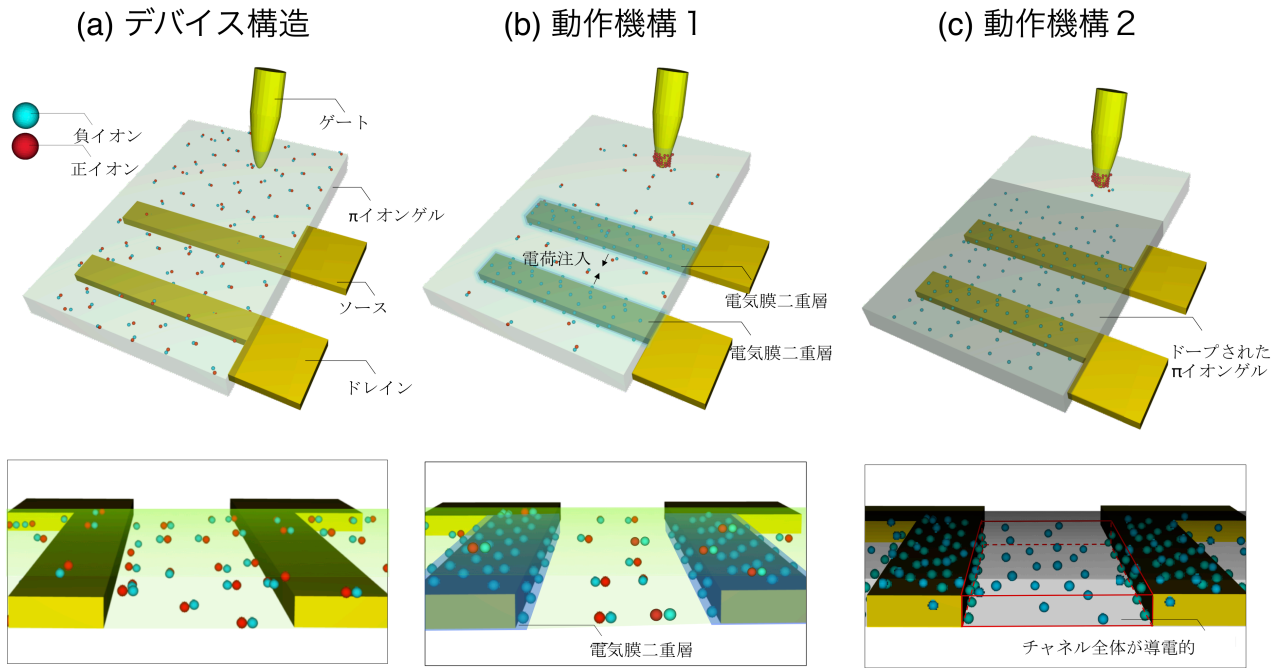


図 2 (a) PIGT デバイスの構造。(b)ゲートに電圧がかかることで、負イオンがソース・ドレイン電極近傍で高速で電気二重層を形成し、電荷の注入が開始する。(c)注入された電荷が、過剰に存在する負イオンで安定化される。膜全体が正電荷でドープされる結果、チャンネル（電流が流れる領域）全体が導電的になる。

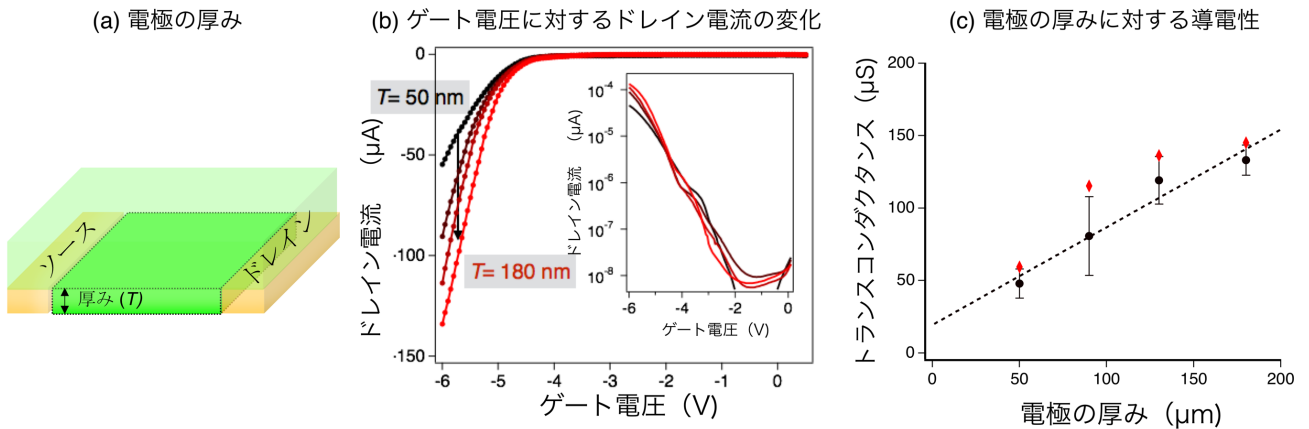


図 3 電極の厚みに対する伝導性の関係。電極を厚くするほど多くの電流が流れる。(a)電極の厚みの模式図。(b)各電極の厚みにおけるゲート電圧に対するドレイン電流。(c)トランスコンダクタンスと電極の厚みの関係。

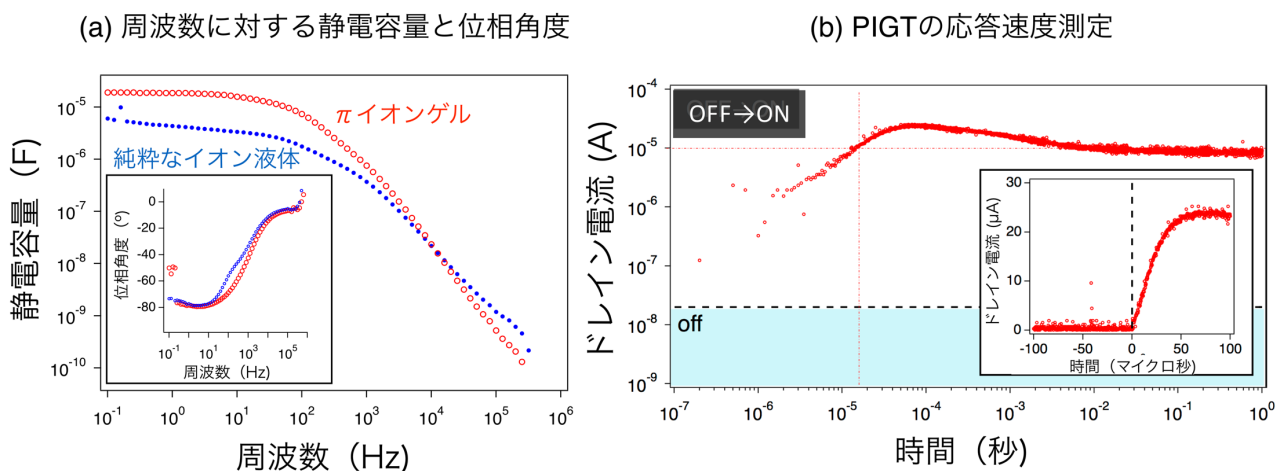


図 4 (a) π イオンゲルとイオン液体単体の交流電圧周波数に対する静電容量と位相角度。得られた曲線が近似していることから、イオン応答性は同程度とみなすことができる。(b) ゲート電圧をかけてからのドレイン電流の変化。応答速度は 20 μ s。

用語解説

注 1) 有機電気化学トランジスタ (organic electrochemical transistor, OECT)

電気化学を利用したトランジスタ。一般的に半導体層の上にイオンを含む誘電体層を作製しておき、電圧をかけることでイオンが半導体層全体へ注入される。その結果一般的な有機電界効果トランジスタよりもはるかに大きい電流量を得ることができるが、一般的に応答速度が遅い。

注 2) ドーピング

ここでは、対をなさないイオンが半導体近傍に存在することで、その電荷の非平衡を打ち消すように半導体内部に電荷が注入されることを指す。

注 3) 有機半導体ファイバー

有機物でできた半導体が形成する細い繊維状の構造。半導体とは通常、ほとんど(全く)電気を流さないが、電荷が中に注入されると電気が流れるようになる材料のこと。

注 4) イオン液体

室温付近で液体状態であるイオン対のこと。正イオンと負イオンの組み合わせからなる。

注 5) π イオンゲル

本研究グループらが開発した有機半導体分子とイオン液体のみからなるゲル(ゼリー)材料のこと。詳しくは以下参照。 a) S. Kushida et al., *Macromolecules* 2017, 50, 7880. b) S. Kushida et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 38483.

注 6) 自己集合化能

分子が自発的に集まり、集合体を形成する特性のこと。

注 7) 電気二重層

イオンが電圧のかかった電極界面で形成する薄い膜のこと。かかった電圧のほとんどはこの層で減衰するため、量子力学的な効果で電荷が半導体へと注入されやすくなる。

注 8) 閾値電圧

ドレイン電流が流れ始めるゲート電圧のこと。

注 9) トランスコンダクタンス

かかったゲート電圧に対して流れるドレイン電流の関係における傾きの大きさ。この値が大きいほど、

ゲート電圧に対して流れるドレイン電流が大きく変化する。

注 10) 蓄積モード

トランジスタには蓄積モードと枯渇モードの2種類がある。前者はゲートに電圧をかけるほど電流が流れるようになり、後者は電圧をかけるほど電流が流れなくなる。

研究資金

本研究は、ドイツ学術振興会 (DAAD) 及び、日本学術振興会 (JSPS) からの研究助成などにより実施されました。

掲載論文

【題 名】 Fast Response Organic Supramolecular Transistors Utilizing In-situ π -ion Gels
(パイイオンゲルを利用した高速応答性の有機超分子トランジスタ)

【著者名】 Soh Kushida, Emanuel Smarsly, Kyota Yoshinaga, Irene Wacker, Yohei Yamamoto, Rasmus R. Schröder, Uwe H. F. Bunz

【掲載誌】 *Advanced Materials*

【掲載日】 2020 年 12 月 11 日

【DOI】 10.1002/adma.202006061

問合わせ先

【研究に関すること】

山本 洋平 (やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 教授

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/Homepage_Japanese/toppu.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp