

有機伝導体のナノ薄膜化とエレクトロニクス素材への展開

分子科学研究所

山本浩史

1. テーマ設定の背景

有機ELディスプレイの普及に代表されるように、近年有機エレクトロニクスの発展は目覚ましく、世界中でさらなる研究開発が加速している。とりわけ、有機トランジスタ（OFET）は有機ELとの組み合わせによって、軽量でフレキシブルかつ割れにくい「プラスチックディスプレイ」を実現できるため、その開発が活発に続けられている。また、OFETのモビリティがp型とn型の双方で $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えると、簡易なマイクロプロセッサも製造できることから、今後のIoT時代を支えるプラスチックエレクトロニクスの材料としても重要視されている。

エレクトロニクス用素材の加工には様々な手法が知られており、素材の性質や得べき界面の品質・コストに応じてPVD、CVD、MBE、スパッタ、蒸着などが使用される。有機エレクトロニクスにおいては、分子を壊さずに薄膜化する方法として主に蒸着、スピコート、ディップコートといった手法が使われていたが、有機伝導体と呼ばれる物質群の薄膜化はこれらの手法が適さず、開発が遅れていた。本研究では、このような有機伝導体のナノ薄膜化を達成することによって、基板や電極と接合し、エレクトロニクス素材としての新機能を発現させることを目指した。

2. 素形材分野との関連性

「界面こそがデバイスである」というHerbert Kroemer（2000年ノーベル物理学賞）の言葉を借りるまでもなく、エレクトロニクス素材の加工においては界面の原子配置をいかに規則的かつ平坦に保つかが重要である。有機伝導体は典型的なソフトマテリアルであるため表面構造が破壊されやすく、その清浄界面を達成するのは決して容易

ではなかった。本研究ではこのようなソフトマテリアルをエレクトロニクス素材として利用し、清浄界面を形成することによって新機能を発現させるための素形材技術を開発した。

3. 研究開発の成果

有機伝導体はイオン性の材料であるため、真空中で蒸着を行うと分解・乖離が起りやすい。一方、スピコートなどの手法を用いようとする溶解度が低いことから生じる不均一性が避けられなかった。筆者らは、このようなイオン性ソフトマテリアルに適した手法として、電気分解によるナノ薄膜の結晶成長とアルコール液中の単結晶張り付け法を組み合わせることによって、世界で初めて有機伝導体のナノ薄膜単結晶をデバイス化することに成功した（図1）。この研究はこれまで真空を使わないと得にくいと考えられていた「分子レベルで平坦かつ規則的な界面」が、溶液プロセスでも十分得られることを示した点が重要である。さらにこのような単結晶薄膜を基板に貼りつけた場合に、有機単結晶と基板の熱膨張係数の違いが物性制御の手段として利用できることを見出し、「歪み効果」として積極的に利用できる点を発見した。

その結果、有機伝導体を用いた界面デバイスの実現に成功し、OFET、超伝導トランジスタ、歪みセンサー、不揮発メモリ素子、整流素子、高速光学スイッチなどへの展開に至った。ここで開発されたOFETの性能指数であるデバイスモビリティは $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えており、OFETとしては世界最高の値である。とりわけ、有機伝導体の中から「モット絶縁体」と呼ばれる材料を選び、これを絶縁体から金属へと相転移させるモット転移を、様々な手法で実現・証明したことは特筆す

べき成果である。最初に電界効果によるモット転移を伝導度・ホール効果測定で実現し¹⁾、さらにモット転移を超短パルス光照射によっても可能とした。また、ホールドープと電子ドープで動作様式が異なっており、ホールドープをした際には擬ギャップと呼ばれる特異な電子状態が実現することも突き止めた。さらには超伝導転移を電界効果、歪み効果、光照射^{2,3)}によって実現し、将来のOFET、熱電素子、超伝導センサー、量子計算機、あるいはオプトエレクトロニクス素子の開発につながるような基礎学術的知見を得た。これらは直ちに社会実装されるものではないが、いずれもこれまでに実現していなかった新しい原理に基づくものであり、その卓越性は明らかである。

さらに加えて、ここで開発された超伝導デバイスは「電界効果と歪み効果の同時制御」が出来るため、温度・歪み・ゲート電界の3つのパラメータを自由に变化させた場合のモット絶縁体3次元相図決定に成功している⁴⁾。これはモット絶縁体を母物質とする超伝導体において初めて実現された成果であり、いわゆる「強相関超伝導体」の超伝導発現機構の解明にもつながるものと期待される。強相関超伝導は銅酸化物高温超伝導体、フラーレン超伝導体、二層グラフェン超伝導体など、様々な物質で知られているため、このような3次元相図の決定は、今後の超伝導物質探索においても、威力を発揮するものと期待される。

4. 訴求点

有機伝導体は赤松、井口、松永によって1950年代に開発された、我が国発祥の材料であり、その研究はその後の白川らによるドープポリアセチレンの開発（2000年ノーベル化学賞）にもつながる伝統的研究領域である。有機伝導体は、半導体から超伝導体まで様々な物性を示すため、従来とは全く異なるタイプのデバイスを開発できる可能性がある。筆者らの研究の特徴は、このような伝統を受け継ぎつつも、エレクトロニクス用素材としての有機伝導体の取り扱いに注目し、純良な界面デバイスとしての新しい機能性を引き出した

点にある。

本研究の波及効果として、有機エレクトロニクス分野へのインパクトが挙げられる。とりわけデバイスを単結晶にした時の大幅な性能向上や、超伝導トランジスタの実現は、有機エレクトロニクスの性能限界がこれまで開発されてきたデバイス性能よりもずっと先にあることを実証した成果として、特筆すべきものである。シリコントランジスタと違って、有機トランジスタは低温に冷却すると動作なくなると以前は考えられていたが、この研究によって有機トランジスタもまた、低温に冷却するに従って性能が向上し、極低温デバイスとしての機能発現が可能であることが分かった。今回の超伝導トランジスタでは、モット転移と呼ばれる電子系相転移を用いているので、新たな原理を用いた素子の開発という点でも、今後の素子開発に影響を与えると期待される。

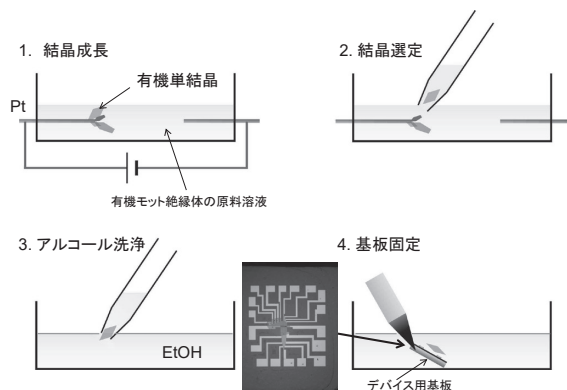


図1 有機伝導体ナノ薄膜デバイスの作製法

参考文献

- 1) Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Field-induced carrier delocalization in the strain-induced Mott insulating state of an organic superconductor", *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 116801/1-116801/4 (2009).
- 2) Masayuki Suda, Reizo Kato, and Hiroshi M. Yamamoto, "Light-induced superconductivity using a photo-active electric double layer", *Science*, **347**, 743-746 (2015).
- 3) H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y.

- Iwasa, M. Kawasaki and R. Kato, “A strained organic field-effect transistor with a gate-tunable superconducting channel”, *Nature Commun.* **4**, 2379/1-2379/7 (2013)
- 4) Yoshitaka Kawasugi, Kazuhiro Seki, Satoshi Tajima, Jiang Pu, Taishi Takenobu, Seiji Yunoki, Hiroshi M. Yamamoto, and Reizo Kato, “Two-dimensional ground-state mapping of a Mott-Hubbard system in a flexible field-effect device”, *Sci. Adv.* **5**, eaav7282 (2019)