

平成21年 4月10日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19740192  
 研究課題名 (和文) 電気二重層ゲート FET による有機物質への1個/分子キャリアドーピング  
 研究課題名 (英文) One carrier/molecule doping to organic materials with electric double layer transistors  
 研究代表者  
 下谷 秀和 (SHIMOTANI HIDEKAZU)  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：60418613

研究成果の概要：本研究では、静電的に物質表面に電荷を蓄えることにより、その物質の電気的性質を変化させることを目的とした。そのための方法として、従来の電界効果トランジスタを改良し、物質と電解液の界面に形成される電気二重層とよばれるキャパシタを利用した電気二重層トランジスタを確立した。その結果、有機トランジスタの超低電圧駆動、酸化物半導体の絶縁体から金属への電子相転移を実現した。これは、今後様々な物質で新電子相の探索を可能にするものである。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	0	2,700,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	210,000	3,610,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：電気二重層トランジスタ、有機トランジスタ、分子性固体

## 1. 研究開始当初の背景

キャリア濃度は有機物質の電子特性を決めるキーパラメータであり、通常、化学ドーピングによって制御される。しかし、化学ドーピングは物質の結晶構造を乱し、また、有機物質の化学的性質により任意のキャリア濃度を実現できない場合もある。そこで、有機物質の物性研究のために電界効果トランジスタ (FET) 構造を用いて静電的にキャリア濃度を制御することが試みられているが、変化させられるキャリア濃度がごく小さいことから、物質の抵抗を変化させる以上のこ

とは非常に難しい。そのため、より大きくキャリア濃度を変化させられる FET の開発が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、電解液と個体との界面にできる電気二重層をゲートキャパシタとして利用する電気二重層トランジスタの手法を開発し、従来の FET よりも大きなキャリア濃度変化を実現することを目的とした。

### 3. 研究の方法

電気二重層トランジスタは、図1の模式図であらわされる。半導体試料にソース・ドレイン電極となる金属を蒸着して電解液に浸し、同じく電解液に浸したゲート電極（白金線）からゲート電圧を印加した。このとき、ソース・ドレイン電極間の面抵抗を4端子法で測定し、また、ホール効果により半導体表面に誘起されたキャリアの面密度を測定した。さらに、これらの温度依存性を測定した。

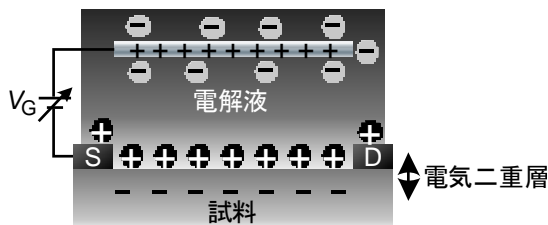


図1. 電気二重層トランジスタの模式図。S: ソース電極、D: ドレイン電極、 $V_G$ : ゲート電圧

### 4. 研究成果

(1) キャリア密度の測定と電子相転移の実現

試料として酸化亜鉛単結晶薄膜、電解液として高分子電解質（過塩素酸カリウムポリエチレンオキシド溶液）を用い、面抵抗とキャリアの面密度のゲート依存性を測定した。

その結果、図2のようにキャリアの最大面密度は  $4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  と、 $\text{SiO}_2$  を絶縁層とする従来のFETの限界よりも2倍以上の高密度を達成することができた。その結果、電界効果によって抵抗の温度依存性を絶縁体的なふるまいから金属的な振舞いに変化させることができた（図3）。

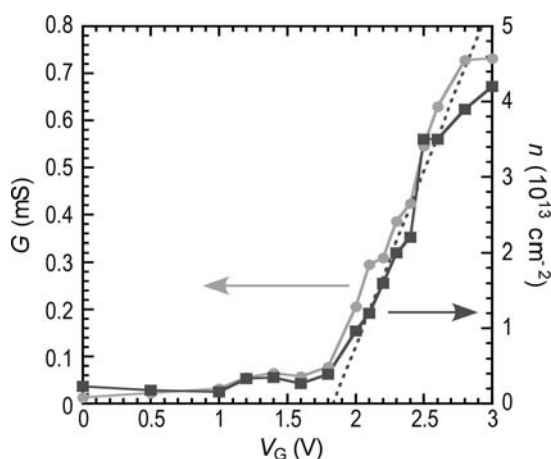


図2. 酸化亜鉛電気二重層トランジスタの面伝導度とキャリアの面密度のゲート電圧依存性。 $G$ : 面伝導度、 $n$ : キャリアの面密度、 $V_G$ : ゲート電圧

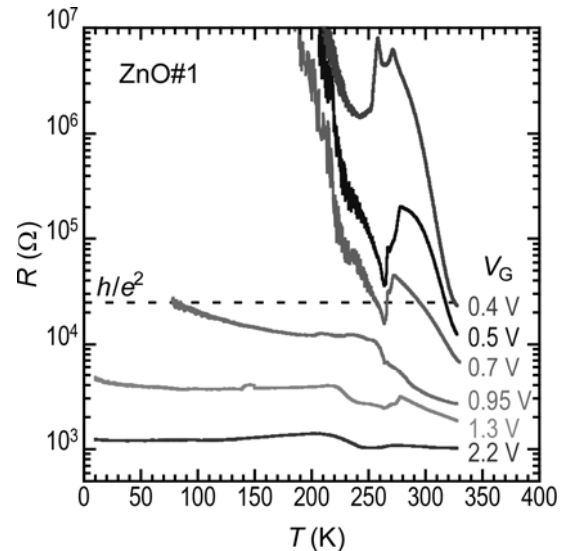


図3. 酸化亜鉛電気二重層トランジスタの面抵抗の温度依存性。 $R$ : 面抵抗、 $T$ : 温度、 $V_G$ : ゲート電圧

これまで、電界効果による絶縁体 - 金属転移はキャリア易動度が非常に高い高純度シリコンにおいてのみ実現されていたが、本研究によって、比較的易動度の低い物質でも電界効果による金属転移を実現することができた。これにより、さらに多くの物質で電界誘起電子相転移の研究が進むと期待される。

(2) イオン液体を用いたキャリア密度の向上

さらにキャリア密度を向上させるために電解質としてイオン液体を用いた。その結果、図4のように300 Kにおいて、高分子電解質を用いた場合よりも1桁大きい  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ものキャリアを蓄積することができた。さらに、220 K では印加できる最大のゲート電圧を制限する電気化学反応が抑制されるため、より大きなゲート電圧を印加することができた。このとき、最大のキャリアの面密度は  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  まで達した。

この研究で得られたキャリア密度は  $13 \text{ \AA}^2$  当たり1個になり、分子性結晶に用いた場合、本研究の目的である、1分子当たり1個のキャリアドーピングを達成することができた。これは、電界効果トランジスタで蓄積できるキャリア密度のこれまでの最大値を大きく更新するものである。

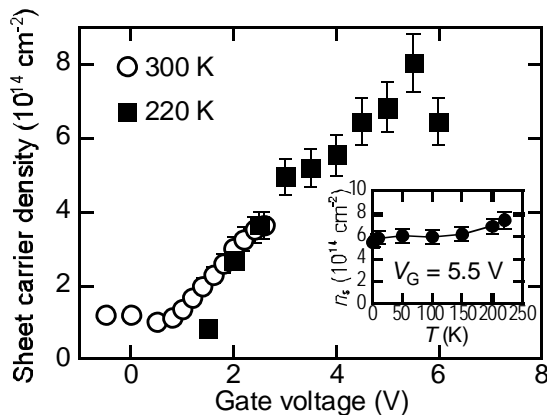


図 4. 酸化亜鉛電気二重層トランジスタのキャリアの面密度のゲート電圧依存性。 $n_s$ : キャリアの面密度、 $T$ : 温度、 $V_G$ : ゲート電圧

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. T. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double Layers of Ionic Liquids", *Advanced Functional Materials*, 19, 1046 (2009) 査読有.
- ② K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, "Electric-field-induced superconductivity in an insulator", *Nature Materials* 7, 855 (2008) 査読有.
- ③ T. Takenobu, K. Watanabe, Y. Yomogida, H. Shimotani, Y. Iwasa, "Effect of postannealing on the performance of pentacene single-crystal ambipolar transistors", *Applied Physics Letters* 93, 073301 (2008) 査読有.
- ④ S. Ito, H. Shimotani, H. Takagi, N. Drago, "On the synthesis conditions of n and N<sub>2</sub> endohedral fullerenes", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 16, 206 (2008) 査読有.
- ⑤ H. Shimotani, H. Suzuki, K. Ueno, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "p-type field-effect transistor of NiO with electric double-layer gating", *Applied Physics Letters* 92, 242107 (2008) 査読有.
- ⑥ H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki,

A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating", *Applied Physics Letters* 91, 082106 (2007) 査読有.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 下谷秀和, "Differential Capacitance of the Electric Double Layer in Ionic Liquids: Influence of Potential, Ion Size and Temperature", 2009 年 3 月 27 日, 東京.
- ② H. Shimotani, "Electric double layer transistors", IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, 2009 年 1 月 23 日, 宮城県仙台市.
- ③ H. Shimotani, "Electrochemical Transistor of Organic and Oxide semiconductors", MRSEC IRG-2 / Tohoku University Joint Symposium on Gate Dielectric Materials, 2008 年 10 月 29 日, Minneapolis, USA
- ④ 下谷秀和, "電気二重層トランジスタによる水素終端ダイヤモンドの絶縁体-金属転移", 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20 日, 岩手県盛岡市.
- ⑤ H. Shimotani, "Electric double layer transistor on NiO and Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>", The 15th International Workshop on Oxide Electronics, 2008 年 9 月 16 日, Estes Park, USA
- ⑥ H. Shimotani, "Electric Double-Layer Transistors of from Inorganic to Organic Semiconductors", International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, 2008 年 8 月 22 日, Iwanuma, Japan
- ⑦ H. Shimotani, "High density carrier doping with electric double layer transistor", International Symposium on Molecular Conductors 2008, 2008 年 7 月 23 日, 愛知県岡崎市.
- ⑧ 下谷秀和, "半導体/電解質界面における高濃度キャリアドーピング", 特定領域「ナノリンクの電気伝導」領域会議, 2008 年 7 月 3 日, 北海道函館市.
- ⑨ 下谷秀和, "電気二重層トランジスタによるNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>への可逆的キャリアドーピング", 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 22 日, 大阪府東大阪市.

- ⑩ 下谷秀和, “High density carrier accumulation by electric double layer transistor”, 特定領域研究「異常量子物質の創製－新しい物理を生む新物質－」2007年度成果報告会, 2008年1月5日, 愛知県名古屋市.
- ⑪ H. Shimotani, “Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer transistor”, The 14th Workshop on Oxide Electronics, 2007年10月7日, Jeju island, Korea.
- ⑫ 下谷秀和, “電気二重層トランジスタによる酸化物の電子物性の研究”, エレクトロニクス技術広域分野研究交流会, 2007年9月21日, 宮城県仙台市.
- ⑬ 下谷秀和, “電気二重層トランジスタによるNiOのp型動作”, 2007年9月3日, 第68回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道札幌市.
- ⑭ 下谷秀和, “電気二重層FETによる高濃度キャリアドーピング”, ボトムアップ若手の会第2回研究会, 2007年7月12日, 茨城県つくば市.
- ⑮ 下谷秀和, “電気二重層トランジスタ”, 東北大学金属材料研究所研究会『有機トランジスタの学理と応用』, 2007年6月28日, 宮城県仙台市.
- ⑯ H. Shimotani, “Electrolyte-Gated Field-Effect Transistor of Rubrene Single Crystal”, The 2007 MRS Spring Meeting, 2007年4月9日, San Francisco, USA.

[図書] (計1件)

下谷秀和、岩佐義宏、株式会社シーエムシー出版、「有機トランジスタの評価と応用II」(2008)、pp. 211-221

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下谷 秀和 (SHIMOTANI HIDEKAZU)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：604186