

機関番号：82641
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20740213
 研究課題名(和文) イオン液体による層状遷移金属化合物への高密度キャリア注入-新奇二次元電子系の創製
 研究課題名(英文) High-density carrier doping by ionic liquids; Application to Transition metal compounds
 研究代表者
 小野 新平 (ONO SHIMPEI)
 (財) 電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員
 研究者番号：30371298

研究成果の概要(和文)：

イオン液体の電気二重層を利用した新しい電界効果トランジスタを作製した。電気二重層の作り出す強電界を利用することで、様々な材料に高密度キャリア注入を行う事に成功した。有機半導体では、低電圧駆動が可能で高速応答を実現する有機電界効果トランジスタの作製に成功した。また遷移金属酸化物薄膜では、高密度キャリア注入を行う事で、金属-絶縁体転移の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：

Using an electronic device to control phase transitions is not only exciting from fundamental view points, but also offers potential applications for sensors, signal converters and memories. We have performed high-density carrier doping by ionic liquid electrolytes used for gatedielectric layers and succeed to make not only high performance organic field-effect transistors but also demonstrate electric-field control of metal-insulator transition in transition metal oxide thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：物性Ⅱ

科研費の分科・細目：強相関電子系

キーワード：イオン液体、有機電界効果トランジスタ、電気二重層、半導体物性、強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体をはじめ、層状遷移金属化合物はキャリア量を制御する事により、二次元電子系の多彩な物性を示し、基礎的な物性研究だけに留まらず、その驚くべき新機能・新現象を利用した応用研究も盛んに行われている。一般にそれらの化合物のキャリア量を制御する手法としては、不純物置換による方法が最も多く用いられている。しかしながらこの方法では、結晶格子に乱れを入れてしまうため物質の構造や化学的安定性

による制約が非常に大きい事や、キャリア量を精密に制御する事が困難であるなど多くの問題を抱えていた。

その中で、最近になり電界効果トランジスタ(FET)素子構造を用いて、半導体以外の化合物に静電的にキャリア注入を行うことで、高温超伝導体などの強相関電子系の相転移をコントロールする物性研究が盛んに行われて来ている。FETによるキャリア注入は、化学組成を変化させずにキャリア量を変化させる事が可能になり、物質がもつ本来の物

性を研究するに適した方法である。またキャリア量を連続的にコントロールすることが可能になるため、キャリア量による相転移などを詳細に調べる最強のツールになりうる。しかしながら、現時点の常誘電体にゲート電界を加えるという通常の方法では、絶縁破壊のために物性研究に十分なキャリア量変調を得るのが困難であったことや、更に高電圧を印加する事で物質の表面にダメージを与えてしまうことなど技術的な壁は高かった。

2. 研究の目的

本研究では常誘電体のかわりにイオン液体を用いることにより、イオン液体層に電圧を加えた際に半導体層周辺の電気二重層に高電界を誘起し、通常の電界効果トランジスタより約一桁高い密度のキャリア量を注入する手法を開発する。そうして、本手法を様々な層状遷移金属化合物に適用することによって、超伝導状態、電荷秩序や軌道整列など電子相関由来の新しい二次元電子系を構築する標準技術として供することを最終目的とする。

3. 研究の方法

最初に、電解質を使った有機電界効果トランジスタの原理を次に解説する。図1に電解質を用いた有機電界効果トランジスタの概念図を示す。電解質を有機半導体とゲート電極の間に挟み込む。そしてこの電解

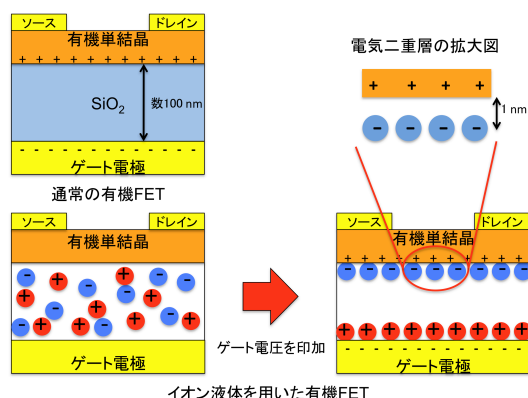


図1 通常の有機FETとイオン液体を用いた有機FETの比較

イオン液体に電圧を印加するとイオンの移動が起き電気二重層ができるが、この電気二重層に注目すると、電界は電極から約1nmの距離に集中するため、高電界印加が可能になる。

質に電圧を印加するとイオンの移動が起こり、電解質と結晶、及びゲート電極の間に陽陰イオンが蓄積された両電荷層（電気二重層）ができる。ゲート電極に印加した電

圧は、最終的には電気二重層のみにかかるが、この場合電気二重層の厚さが1nm程度と固体の誘電層と比べて極めて薄いため、微弱な電圧を印加するだけでも、高電界を有機単結晶/電解質界面に印加することが出来る。例えば、1Vの電圧を電解質に印加すると、電気二重層には10MV/cmという高電界を印加ことができ、この高電界が有機半導体表面で終端されるため、低電圧においてより多くの電荷を有機半導体に注入することが可能になる。

そこで有機単結晶を用いたFET素子を用いて、イオン液体電解質をゲート電圧とした高密度キャリア注入の手法の開発、また注入したキャリアの高い電子移動度の実現を目指した。有機単結晶としては、キャリアの移動度が大きい事が報告されているp型半導体ではルブレンを、またn型半導体ではPDIF-CN₂を用いて、FET素子の作製を行う。

またイオン液体電解質は、現時点で1000種類以上が知られており、どのイオン液体電解質が、高密度キャリア注入に適しているのか分かっていない。したがって、系統的に正イオン及び負イオンを変化させたイオン液体電解質をゲート絶縁体として用いた有機電界効果トランジスタを作製し、トランジスタ性能を評価する。その結果から、イオン液体電解質の構造・物性から、高性能有機電界効果トランジスタ作製の指針を決定する

上記の研究を行って、ある程度のイオン液体電解質を使った高密度キャリア注入の基礎情報が確立した段階で、今度は遷移金属化合物であるNdNiO₃の薄膜に高密度キャリア注入を行っていき、物性の変化（金属-絶縁体転移など）の観測を行う。

4. 研究成果

まず有機単結晶を用いて、イオン液体電解質を使った有機電界効果トランジスタの作製を行い、その基本性能の評価を行った。最初は、有機単結晶としてp型半導体であるルブレンをを用いたところ、以下の結果をえることができた。

(1)低電圧駆動 非常に弱い電圧（約0.2V）でトランジスタとして動作することが分かった。従来の有機FETに比べて100~500分の1程度の電圧で動作する。（図2）

(2)高い電荷移動度 電荷移動度を求めると、電気二重層を用いた有機FETの中で最大値（9.6 cm²/Vs）を示すことが分かった。この値は、今まで報告されている有機トランジスタの電荷移動度の最大値の半分程度の値であり、実用化に十分耐えうる値であることが分かった。

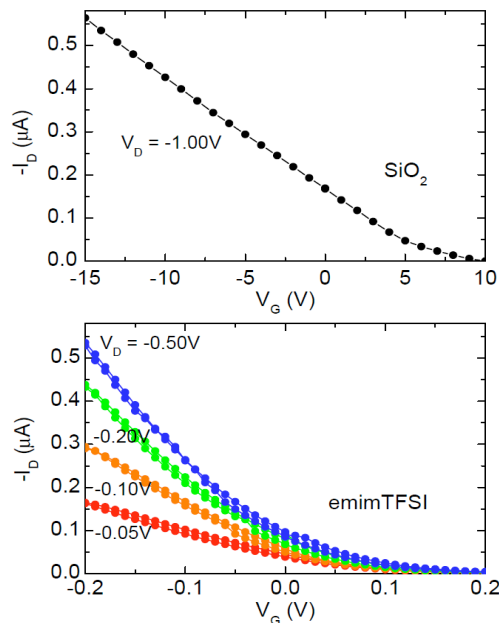


図2 イオン液体を用いた有機 FET の伝達特性

イオン液体を用いた有機 FET (下段) は、ゲート絶縁体に既存の SiO₂ を使ったもの (上段) に比べて、同じ I_D を得るのに 1/100 のゲート電圧で十分である。

(3) 高速スイッチング イオン液体の電解容量の周波数依存性を測定したとこと、0.1 Hz から 1 MHz まで幅広い周波数について、高い電解容量 (キャパシタンス) を持つことが明らかになった。(図3) このことは、イオン液体は高周波においても電気二重層を形成し、有機半導体に多くのキャリア注入 (高容量化) が可能になることを示唆する。イオン液体を用いた有機 FET は高速なスイッチング性能をも兼ね備えていることを明らかにした。

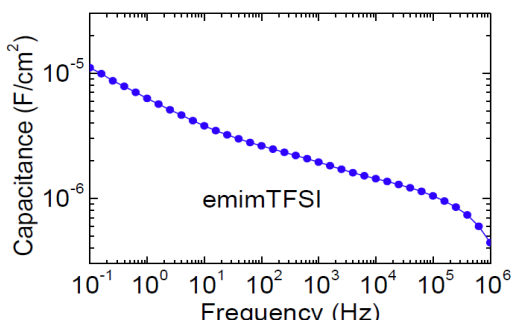


図3 イオン液体の電解容量の周波数依存性。高い周波数でも、高い静電容量を維持している。このことは高周波においても電気二重層の形成を意味する。

次に高性能有機 FET に必要なイオン液体電解

質について研究を行った。イオン液体電解質は、現時点で報告されているだけでも数 1000 種類以上ある。この中で有機 FET のゲート絶縁層として最適なイオン液体電解質はどれなのか、またイオン液体電解質のどの性質が高い電荷移動度を実現するのが課題として残されている。そこで、系統的にイオン液体電解質の種類を変更した際のデバイスの評価が行われた。イオン液体電解質は、イミダゾリウム系のカチオンである 1-ethyl-3-methylimidazolium [emim] に固定し、5 種類のアニオン bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [TFSI]、bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide [BETI]、tetrafluoroborate [BF₄]⁻、dicyanamide [DCA] を組み合わせたイオン液体電解質を使用している。図4にイミダゾリウム系のイオン液体電解質の化学式と、それぞれのイオン液体電解質のキャパシタンスの周波数依存性を示す。アニオンを変えただけでも、キャパシタンスは2桁以上も変化する。例えば一番キャパシタンスが大きい [emim][DCA] は、0.1 Hz においてキャパシタンスは 170 μF/cm² であり、たった 1V を印加しただけでも 5.3 × 10¹⁴/cm² ものキャリア注入が可能である。したがってイオン液体電解質の種類を選ぶことで、より低電圧で有機 FET を動作させることが可能になる。

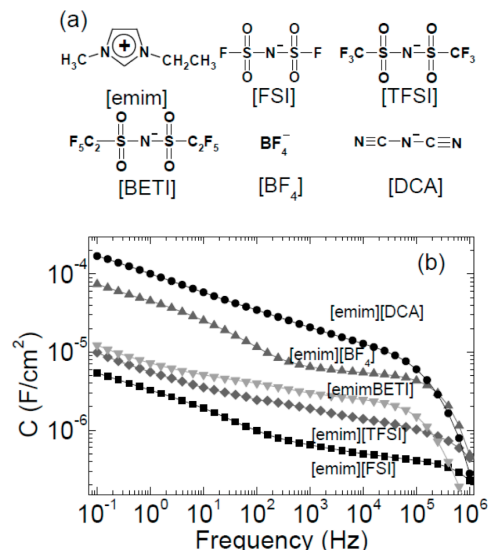


図4(a) 実験に用いた5種類のイオン液体の化学式。カチオンは[emim]に固定し、上記の5つのアニオンとの組み合わせによって性質を変化させる。(b) イミダゾリウム系のイオン液体電解質の静電容量の周波数依存性。イオン液体の組み合わせによって、静電容量の絶対値は100倍程度変化する。

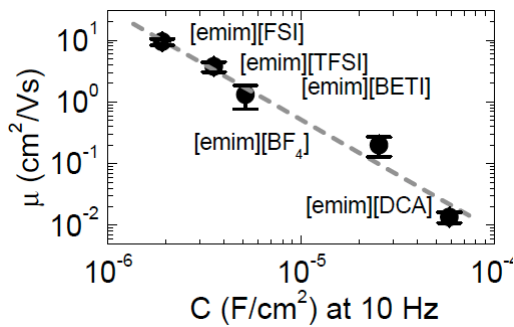


図5 イミダゾリウム系のイオン液体電解質のキャパシタンスと電荷移動度の関係。

図5にそれぞれのイオン液体電解質を用いた有機FETの伝導度の傾きより電荷移動度を見積もり、イオン液体電解質のキャパシタンスの大きさと比較を行うと、電荷移動度は、イオン液体電解質のキャパシタンスが小さいほど上昇していく傾向が現れる。したがって高い電荷移動度を持つ有機FETを実現するためには、より小さいキャパシタンスのイオン液体電解質を用いれば良い事を示している。逆にこのことは、イオン液体電解質を用いた場合、有機FETの低電圧駆動と高い電荷移動度の両立がはかれないことを意味する。ただし現時点で最高の電荷移動度を示す[P13][TFSI]に関しても、通常の絶縁層を用いた場合と比較しても格段に低い0.5 V以下の電圧で駆動する。したがって有機FETで必要とされる性能に応じて、イオン液体電解質の種類を選択する必要がある。

この様にイオン液体電解質を用いる事で、低電圧駆動、高周波応答、高電荷移動度を実現する高性能有機FETを実現することが明らかになった。n型有機半導体でもトランジスタは動作し、p型とn型を組み合わせた低電圧駆動が可能な論理回路の動作も報告されている。イオン液体電解質を用いることで、有機半導体の形状に係らずキャリア注入を行う事ができるので、更に研究の幅は広がると考えられる。また有機半導体以外でも、物性研究にイオン液体電解質は用いられ、無機酸化物にキャリア注入を行い、絶縁体を金属や超伝導まで変化させる研究も行われている。しかし、イオン液体電解質/有機半導体界面の電気二重層が実際にはどのように形成されているのか、実際にどれだけのキャリアが有機半導体に注入されているのか分かっていない部分が多い。これらの問題を解明することが、低電圧で動作する優れたICタグや有機フレキシブルディスプレイの駆動素子などの実用化に向けた基盤技術になると考える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

①S. Ono, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, and A. F. Morpurgo, "High-performance n-type organic field-effect transistors with ionic liquid gates", *Applied Physics Letters* **97** (2010) 143307-1 - 143307-3. (査読有)

②Raoul Shcherwitzl, Pavlo Zubko, I. Gutierrez Lezama, Shimpei Ono, Alberto F. Morpurgo, Gustau Catalan, and Jean-Marc Triscone, "Electric-Field Control of the Metal-Insulator Transition in Ultrathin NdNiO₃ Films" *Adv. Mater.* **22** (2010) 5517-5520. (査読有)

③M. Nakano, H. Alves, A. S. Molinari, S. Ono, N. Mider, A. F. Morpurgo, "Small gap semiconducting organic charge-transfer interfaces", *Applied Physics Letters* **96** (2010) 232102-1 - 232102-3. (査読有)

④S. Ono, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya, "High-performance organic field-effect transistors with binary ionic liquids", *Organic Electronics* **10** (2009) 1579 - 1582. (査読有)

⑤Shimpei Ono, Kazumoto Miwa, Shiro Seki, and Junichi Takeya, "High-performance organic field-effect transistors with ionic liquids", *Electrochemistry* **77** (2009) 617-620. (査読有)

⑥T. Uemura, M. Yamagishi, S. Ono, and J. Takeya, "Low-voltage operation of n-type organic field-effect transistors with ionic liquid", *Applied Physics Letters* **95** (2009) 103301-1 - 103301-3. (査読有)

⑦S. Ono, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya, "A comparative study of organic single-crystal transistors gated with various ionic-liquid electrolytes" *Applied Physics Letters* **94** (2009) 063301-1 - 063301-3. (査読有)

⑧T. Uemura, R. Hirahara, Y. Tominari, S. Ono, S. Seki, and J. Takeya, "Electronic functionalization of solid-to-liquid interfaces between

organic semiconductors and ionic liquids: Realization of very high performance organic single-crystal transistors” Applied Physics Letters **93** (2008) 263305-1 - 263305-3. (査読有)

⑨S. Ong, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya,
“ High-mobility, low -power, and fast-switching organic field -effect transistors with ionic liquids”, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 103313-1 - 103313-3. (査読有)

[学会発表] (計 13 件)

① 小野新平, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo
「イオン液体を用いた高性能有機電界効果トランジスタ」
イオン液体討論会
(2011年1月17日) 鳥取大学

②S. Ong, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, J. Takeya
“High-performance organic field-effect transistors with ionic liquid”
International meeting on molecular electronics (2010年12月7日) フランス、Grenoble

③S. Ong, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, J. Takeya
“High performance organic single crystal transistors”
Opening Symposium of QS2C Theory Forum (2010年9月30日) 理化学研究所

④ 小野新平, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo
「イオン液体を用いた高性能 n 型有機 FET」
日本物理学会秋季大会 (2010年9月24日) 大阪府立大学

⑤S. Ong, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, J. Takeya
“ High-performance n -type organic field-effect transistors with ionic liquids”
International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces (2010年5月9日) スイス、Les Diablerets)

⑥S. Ong, K. Miwa, and J. Takeya
“ High-performance OFETs with ionic liquids”
International Workshop on Organic Transistors (2009年11月9日) イギリス ケ

ンブリッジ大)

⑦小野新平、三輪一元、竹谷純一
「イオン液体を用いた高性能有機電界効果トランジスタ」
日本応用物理学会学術講演会 2009年9月9日
富山大学

⑧小野新平、三輪一元、関志朗、竹谷純一
「イオン液体を用いた高性能有機単結晶 FET」
日本応用物理学関係連合講演会 (2009年4月1日) 筑波大学)

⑨小野新平、三輪一元、関志朗、竹谷純一
「イオン液体を用いた有機 FET における固体 / 液体界面の研究」
日本物理学会年次大会 (2009年3月29日) 立教大学)

⑩S. Ong, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya
“ High-performance OFET s with ionic liquids”
Workshop on Electrical and Electronic Properties in Crystalline Thin Films of Small-Molecules
(2008年12月19日) 千葉大学)

⑪S. Ong, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya
“Organic Field-Effect Transistors with Ionic Liquids”
Joint Symposium on Gate Dielectric Materials (2008年10月29日) アメリカ ミネソタ大学)

⑫S. Ong, K. Miwa, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya
“ Low-power and fast-switching organic field-effect transistors with ionic liquids”
2008 Joint Symposium on Molten Salts (2008年10月22日) 神戸大学)

⑬小野新平、三輪一元、関志朗、平原律雄、富成征弘、竹谷純一
「イオン液体を用いた高性能有機単結晶 FET」
日本物理学会秋季大会 (2008年9月22日) 盛岡大学)

[図書] (計 1 件)

岩本光正、金井要、丸本一弘、中村雅一、永松秀一、佐藤宣夫、香取重尊、上野信雄、廣瀬文彦、宮本隆志、藤山紀之、平本昌宏、加藤拓司、鳥居昌史、大北英生、伊藤紳三郎、加納正隆、白井博明、竹谷純一、但馬敬介、

小野田光宣、八瀬清志、小野新平、原浩二郎、早瀬修二、山成敏弘、當摩哲也、吉田郵司、加藤景三、松島敏則、村田英幸
シーエムシー出版
「有機デバイスのための界面評価と制御技術」2009年
215-224 ページ

〔産業財産権〕

○出願状況（計6件）
名称：電界効果トランジスタ及びその製造方法
発明者：小野新平、樋口貞男、三輪一元
権利者：(財)電力中央研究所
種類：特許権
番号：特願2009-092445
出願年月日：2009年4月6日
国内外の別：国内出願

名称：電界効果トランジスタ
発明者：小野新平、関志朗
権利者：(財)電力中央研究所
種類：特許権
番号：特願2008-259019
出願年月日：2008年10月3日
国内外の別：国内出願

名称：電界効果トランジスタ
発明者：小野新平、関志朗
権利者：(財)電力中央研究所
種類：特許権
番号：特願2008-259020
出願年月日：2008年10月3日
国内外の別：国内出願

名称：電界効果トランジスタ、電界効果トランジスタの製造方法、中間体及び第2中間体
発明者：小野新平、竹谷純一、関志朗
権利者：(財)電力中央研究所、科学技術振興機構
種類：特許権
番号：PCT/JP2008/0657
出願年月日：2008年9月1日
国内外の別：国際出願

名称：電界効果トランジスタ
発明者：小野新平、竹谷純一、関志朗
権利者：(財)電力中央研究所、大阪大学
種類：特許権
番号：特願2008-004629
出願年月日：2008年1月11日
国内外の別：国内出願

名称：電界効果トランジスタおよび電界効果トランジスタの製造方法
発明者：小野新平、竹谷純一、関志朗
権利者：(財)電力中央研究所、大阪大学

種類：特許権
番号：特願2008-004630
出願年月日：2008年1月11日
国内外の別：国内出願

6. 研究組織
(1) 研究代表者
小野 新平 (ONO SHIMPEI)
(財)電力中央研究所・材料科学研究所・主任
研究員
研究者番号：30371298