

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288115

研究課題名(和文) イオン液体の作り出すメゾスコピック界面の学理と新機能創製

研究課題名(英文) Science and application of electrolyte gating

研究代表者

小野 新平 (Ono, Shimpei)

一般財団法人電力中央研究所・その他部局等・上席研究員

研究者番号：30371298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体に電圧を印加した際に形成されるイオン液体と物質の間のメゾスコピック界面の電気二重層を利用して、電氣的に材料の新機能開拓を可能にする手法 電気二重層による電界効果を確立し、省エネ・高効率な利用展開、及び材料間の融合的新機能の創発を目指すと同時に、その背景に眠るサイエンスの理解と応用展開を行った。具体的には、電界効果トランジスタに最適なイオン液体の選定及び、電気二重層状態をエレクトレット化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Electric field control of materials properties is one of the longstanding issues in solid-state science. With this technique one can observe disorder-free phenomena upon carrier doping and find novel electric states that are impossible to generate in a chemical way. In this project, we are going to employ an electrochemical concept to control materials properties with an electric field, i.e. electric double layer gating. In this project we have achieved that 1) understanding science of this electrolyte gating 2) developing new type of energy harvester using electric double layer.

研究分野：材料物性

キーワード：電気化学 電界効果 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

電子相関材料で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。最近になり、電界効果を用いて半導体に静電的にキャリア注入を行うことで、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。電界効果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、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、絶縁破壊のために材料の新機能発現に十分なキャリア量変調を得るのが困難であった。ところが、最近、イオン液体に電圧を印加した際に形成されるメゾスコピック界面に、通常のFETでは実現出来ない様な超高電界が発生していることに注目し、それを利用する電気二重層トランジスタ構造を作製することによって、電界誘起絶縁体-金属転移、電界誘起強磁性-常磁性転移、及び電界誘起超伝導ができることが明らかにした。

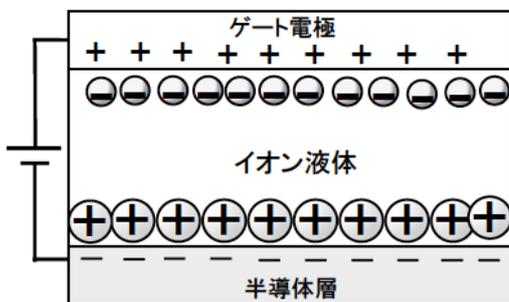


図1 イオン液体の電気二重層を用いた電界効果トランジスタの概念図

本研究で着目するイオン液体の作り出すメゾスコピック界面を使った電界効果の原理を示す(図1)。今回の実験に用いる電界効果トランジスタは、通常の固体ゲート絶縁層のかわりに、イオン液体を材料とゲート電極の間に挟んだ構造をもっている。材料とゲート電極の間に電圧を印加すると、イオンが移動し、電極及び材料の間のメゾスコピック界面にイオンが集中する電気二重層を形成する。この電気二重層に注目すると、溶媒和したイオンが半導体界面の約 1nm の距離に存在し、半導体表面上に反対符号のキャリアが集積された界面が形成される。この電気二重層で実現される電場は、30MV/cm に達し、蓄積電荷は最大 10^{15}cm^{-2} に達する。この電荷量は、通常の固体絶縁膜を利用した電界効果で注入できる電荷量の 100 倍以上であり、半導体だけでなく金属の電荷量も変化できる。実際に、我々は金属 Co 薄膜に関して、イオン液体を使った電界効果を行うことで、イオ

ン液体と Co の間の界面レベルではあるが、電子数を表面の Co-原子あたり約 0.1 個増減出来るようになってきており、それに伴ってキュリー温度 T_c を室温近傍で 100 K 以上変化させることに成功した。このことは、金属原子においても電界効果により電子数の変化が可能であることを示しており、また、電子数の変化に伴って物性が大きく変化することを示している。電界効果は、半導体のみに適応できる技術として考えられていたが、イオン液体の作り出すメゾスコピック界面を用いることで、今までの常識を覆し、半導体に限らず様々な材料にこの手法を適応できることを示唆している。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、イオン液体に電圧を印加した際に形成されるイオン液体と物質の間のメゾスコピック界面の電気二重層を利用して、電氣的に材料の新機能開拓を可能にする手法-電気二重層による電界効果-を確立し、省エネ・高効率な利用展開、及び材料間の融合的新機能の創発を目指すと同時に、その背景に眠るサイエンスの理解と応用展開を進めていくことを目標として研究を進めた。具体的には、イオン液体の作り出すメゾスコピック界面で起きている現象を明らかにして、得られたメゾスコピック界面を、電子相関由来の新しい機能発現の場として利用できる標準技術として供することを旨とする。最終的には、化学的ドーピングでは実現出来ない物性を電界によって形成することで、電気化学、物性物理学、及びエレクトロニクス応用にまたがる新たな物質科学分野の構築を行う。

3. 研究の方法

イオン液体に電圧を印加した際に形成される電気二重層を利用した電界効果トランジスタ構造を用いることで、イオン液体-材料の界面に高密度のキャリア注入ができることは過去の実験からわかっている。

本研究では、大きく分けて以下の2つの研究テーマについて取り組んだ。

(1) 電界効果の研究に最適なイオン液体の選定

イオン液体は薬品メーカーなどから数 1000 種類以上市販されているが、果たしてどの様なイオン液体を利用すれば、電界効果を利用した物性研究に最適なものは明らかになっていない。そこでまず、電気二重層を利用した電界効果トランジスタに最適なイオン液体を決定することに取り組んだ。半導体材料としては、有機半導体単結晶を選択し、様々なイオン液体を利用した電界効果トランジスタ(FET)を作製することで、その効果について明らかにした。実験で利用した有機 FET の構造は図 2(a)に示す。我々は、金を蒸着した井戸型構造をもつポリジメチン

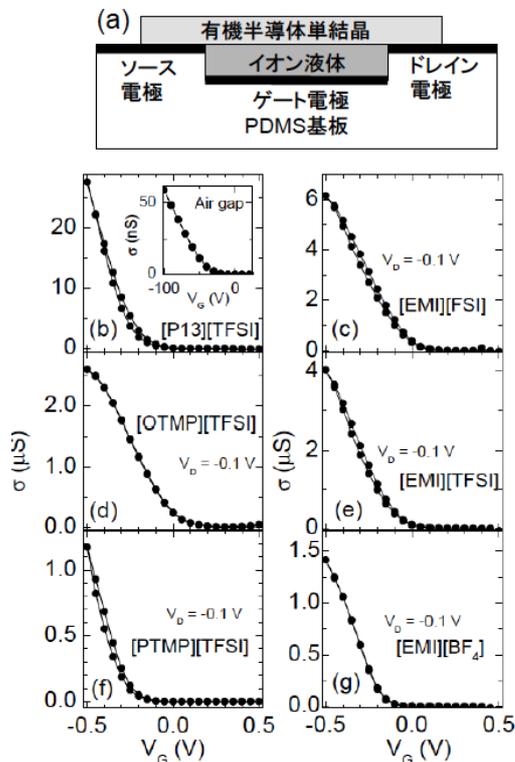


図 2 (a)イオン液体を用いた有機 FET の概念図。
(b)-(g)様々なイオン液体を利用した場合のルブレ
ン単結晶 FET の伝達特性. (b)の挿入図に空気をゲ
ート絶縁体として利用した場合の伝達特性を示す

ロキセン(PDMS)基板の上に有機半導体単結晶を貼り付け、有機 FET を作製した。

この有機 FET では、同一有機半導体単結晶を使って、空気をゲート絶縁層として用いた場合と、イオン液体をゲート絶縁層として用いた場合の性能を直接比較することができる。図 2(b)挿入図に、p 型半導体(正孔が流れる)であるルブレ(5,6,11,12-tetraphenyltetracene)単結晶を用いた有機 FET の伝達特性の一例を示す。閾値電圧以上で伝導度が増加していく一般的な FET の振る舞いを観測した。ただし、閾値電圧は試料によってばらつきがあり、 $-10 \sim -30$ V 程度であった。次に伝導度の傾きより電荷移動度を求めると、約 $10 \sim 40$ cm^2/Vs 程度の値が得られた。この値は、今まで報告されているルブレ単結晶を使った有機 FET の最大値に近い値であることから、我々の試料は高品質な有機 FET であることを示している。これらの試料を用いて、イオン液体として[P13][TFSI]を利用した場合の有機 FET の伝達特性を示す(図 2(b))。ドレイン電圧、ゲート電圧ともに 0.2V 以下の電圧印加で、伝導度の大幅な上昇を観察した。閾値電圧は、 -0.2 V 程度であり、空気をゲート絶縁層として利用した場合の 1/100 程度の電圧で有機 FET を駆動できることが明らかになった。また、[P13][TFSI]

を利用した場合の有機 FET の電荷移動度は、最大 12.4 cm^2/Vs まで上昇し、空気をゲート絶縁層にした場合と半分、もしくは同程度の電荷移動度が得られた。このことは、イオン液体をゲート絶縁層として用いた場合にも、イオン液体が有機半導体の界面にほとんど影響を与えないことを意味する。

次にこの試料を用いて、ゲート電極に隣接する陽イオンを固定化し、ルブレ単結晶に隣接する陰イオンを変えた場合(図 3(b), (d), (f))と、ルブレ単結晶に隣接する陰イオンを固定化してゲート電極に隣接する陽イオンを変化させた際の性能の比較を行う。

(2) 電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子

イオン液体を作り出す電気二重層を利用した振動発電素子の研究を行う。電極で電解質を挟み、電気二重層を形成したあとで、電解質に触れている電極の面積を変化させると、電極に蓄積される総電荷量が変わることによって電流を発生させることができる。この原理を利用して、電解質を利用した振動発電素子が提案された。実際に電気二重層を利用することで、電解質に触れている電極面積の小さな変化から大きな電流が得られることが明らかになった。ただし、これらの振動発電素子は、電気二重層を維持するために、外部電源から電圧を印加しなくてはならないという問題がある。また、電極材料の片側にエレクトレット(永久電荷)を使用することで、電気二重層を維持して振動発電素子を利用した研究も行われていたが、エレクトレットを利用した電極では電気二重層を維持するのに十分な電圧を印加できないという問題があった。

そこで、本研究では、イオン液体を使うことで今度は電解質自体をエレクトレット化することに挑戦した。

4. 研究成果

(1) 電界効果の研究に最適なイオン液体の選定

ゲート電極に隣接する陽イオンを固定化し、ルブレ単結晶に隣接する陰イオンを変えた場合(図 2(b), (d), (f))と、ルブレ単結晶に隣接する陰イオンを固定化してゲート電極に隣接する陽イオンを変化させた際(図 2(c), (e), (g))の伝達特性を示す。すると伝導度の大きさ及び、電荷移動度は、ルブレ単結晶に隣接する陰イオンが変化した場合だけでなく、陰イオンが固定化された場合も大きく変化することが明らかになった。イオン液体の性質と有機 FET の電荷移動度の関係を明らかにするために、イオン液体の 10Hz における静電容量と電荷移動度の関係を比較した(図 3)。すると有機 FET の移動度は、イオン液体の静電容量の大きさと反比例しており、高い電荷移動

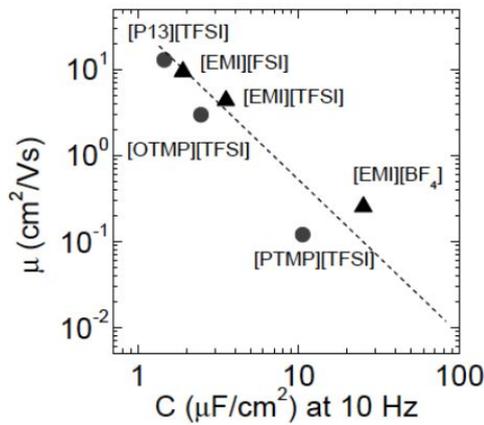


図 3 イオン液体の静電容量とイオン液体を用いた有機 FET の電荷移動度の関係。静電容量が小さくなると電荷移動度が上昇する。

度をもつ有機 FET を実現するためには、より低い静電容量を持つイオン液体を選ぶ必要があることが明らかになった。

(2) 電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子

電気二重層エレクトレットは次の様にし

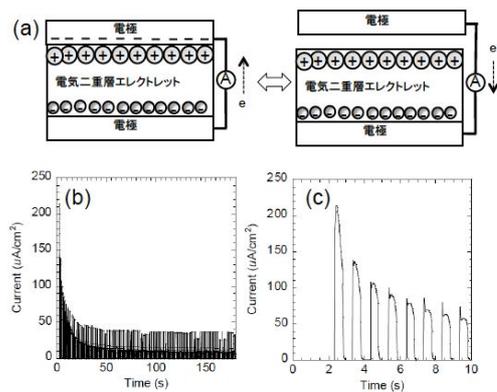


図 4 (a)電気二重層エレクトレットを利用した振動発電素子の概念図。(b)1 Hz の振動を加えた時に得られる電流、(c)電流の拡大図。

て作製した。イオン液体と母材としてポリマー材料と混合して固体電解質を作る。その固体電解質を電極で挟み、電圧を印加することで電気二重層を形成する。この電気二重層を形成した状態のまま、ポリマー材料とイオン液体を架橋することで電気二重層エレクトレットを作製した。このようにして作製した電気二重層エレクトレットを電極で挟み、振動を加えることで、外部電源からの電圧印加が必要でない電気二重層を用いた振動発電素子を作製した。

図 4 (a)に電気二重層エレクトレットを

用いた振動発電素子の概念図を示す。電気二重層エレクトレットに電極を接触もしくは、離すことで電極に電荷が蓄積または、電極から電荷が放出される。電気二重層エレクトレットを利用することで電極に蓄積される総電荷量は巨大であるため、電極を電気二重層エレクトレットに接触もしくは、離すことで大きな電流を得ることができた。図 5(b)と 5(c)に実際に作製した振動発電素子によって得られた電流の時間依存性を示す。1 Hz 程度の振動を印加すると、最大で $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流が得られる。この時、電極間の電位差は 1V 程度であり、最大 $200\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度、コンスタントに $40\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の電力が得られることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

1) 小野新平

“イオン液体を利用した電子デバイスの開発—トランジスタから振動発電素子まで—”
Electrochemistry、査読有、**85** (2017) 105 – 109.

DOI:10.5796/electrochemistry.85.105

2) Tomo Sakanoue, Jinpeng Li, Hisaaki Tanaka, Ryota Ito, Shimpei Ono, Shin-ichi Kuroda, and Taishi Takenobu,

“High Current Injection into Dynamic p-n Homojunction in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells”

Advance Materials、査読有、**29** (2017) 1606392-1 – 1606392-7.

DOI: 10.1002/adma.201606392

3) Kihiro T. Yamada, Tomohiro Koyama, Haruka Kakizakai, Kazumoto Miwa, Fuyuki Ando, Mio Ishibashi, Kab-Jin Kim, Takahiro Moriyama, Shimpei Ono, Daichi Chiba, and Teruo Ono,

“Electrical control of superparamagnetism”
Applied Physics Express、査読有、**10** (2017) 013004-1 – 013004-3.

DOI: 10.7567/APEX.10.013004

4) S. Ono, K. Miwa, and S. Seki,

“Determination of optimal ionic liquid for organic single-crystal field-effect transistors”

Applied Physics Letters、査読有、**108** (2016) 063301-1 – 063301-4.

DOI:10.1063/1.4941667

5) Y. T. Liu, G. Agnus, S. Ono, L. Ranno, A. Bernand-Mantel, R. Soucaille, J.-P. Adam, J. Langer, B. Ocker, D. Racelosa, and L. Herrera Diez,

“Ionic-liquid gating of perpendicularly magnetised CoFeB/MgO thin films”

Journal of Applied Physics、査読有、**120** (2016) 023901-1 – 023901-5.

DOI:10.1063/1.4956433

6) D. Hayakawa, A. Obinata, K. Miwa, S.

Ono, T. Hirai, T. Koyama, and D. Chiba
“Dielectric and magnetic characterizations of capacitor structures with an ionic liquid/Mgo barrier and a ferromagnetic Pt electrode”
AIP Advances、査読有、**6** (2016) 115305-1 – 115305-6.
DOI:10.1063/1.4967343

7) T. Hirai, T. Koyama, A. Obinata, Y. Hibino, K. Miwa, S. Ono, M. Kohda, and D. Chiba,
“Control of magnetic anisotropy in Pt/Co system using ionic liquid gating”
Applied Physics Express、査読有、**9** (2016) 063007-1 – 063007-4.
DOI:10.7567/APEX.9.063007

8) Y. Hibino, T. Koyama, A. Obinata, T. Hirai, S. Ota, K. Miwa, S. Ono, F. Matsukura, H. Ohno, and D. Chiba,
“Peculiar temperature dependence of electric-field effect on magnetic anisotropy in Co/Pd/MgO system”
Applied Physics Letters、査読有、**109** (2016) 082403-1 – 082403-4.
DOI:10.1063/1.4961621

9) Sunao Shimizu, Mohammad Saeed Bahramy, Takahiko Iizuka, Shimpei Ono, Kazumoto Miwa, Yoshinori Tokura, and Yoshihiro Iwasa,
“Enhanced thermopower in ZnO two-dimensional electron gas”
Proceedings of the National Academy of Sciences、査読有、**113** (2016) 6438-6443.
DOI:10.1073/pnas.1525500113

10) 小野新平「原子層堆積法を用いて製膜した極薄絶縁層を用いた有機電界効果トランジスタ」
Journal of the Vacuum Society of Japan、査読有、**58** (2015) 104-108

11) 小野新平「イオン液体を含んだ高分子系固体電解質シートの作製」
固体物理、査読有、**50** (2015) 55-58

12) A. Obinata, Y. Hibino, D. Hayakawa, T. Koyama, K. Miwa, S. Ono and D. Chiba,
“Electric-field control of magnetic moment in Pd”,
Scientific Reports、査読有、**5** (2015) 14303.
DOI:1038/srep14303

13) Yuki Hibino, Tomohiro Koyama, Aya Obinata, Kazumoto Miwa, Shimpei Ono and Daichi Chiba,
“Electric field modulation of magnetic anisotropy on perpendicularly magnetized structure with a Pd top layer”
Applied Physics Express、査読有、**8**, (2015) 113002.
DOI:10.7567/APEX.8.113002

14) S. Shimizu, S. Ono, T. Hatano, Y. Iwasa and Y. Tokura,
“Enhanced cryogenic themopower in SrTiO₃

by ionic gating”
Physical Review B、査読有、**92** (2015) 165304.
DOI:10.1103/PhysRevB.92.165304

15) Mami N. Fujii, Yasuaki Ishikawa, Kazumoto Miwa, Hiromi Okada, Yukiharu Uraoka, and Shimpei Ono,
“High-density carrier-accumulated and electrically stable oxide thin film transistors from ion-gel gate dielectric”
Scientific Reports、査読有、**5** (2015) 18168.
DOI:10.1038/srep18168

16) 小野新平「イオン液体を利用した有機デバイスの開発」
応用物理、査読有、**83** (2014) 737-740

〔学会発表〕(計 12 件)

1) Shimpei Ono
“Development of iontronics – Application for energy harvester”
Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS 2016
(2016 年 6 月 1 日 ハンガリー・Budapest)

2) Shimpei Ono
“Application of ionic liquids to electronics and MEMS”
Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology 2016
(2016 年 6 月 28 日 金沢)

3) S. Ono, K. Miwa, J. Iori, H. Mitsuya, K. Ishibashi, C. Sano, H. Toshiyoshi, and H. Fujita.
“A novel vibrational energy harvester with electric double layer electrets”
PowerMEMS
(2016 年 12 月 8 日 パリ)

4) C. Sano, H. Mitsuya, K. Ishibashi, S. Ono, K. Miwa, M. Ataka, G. Hashiguchi, H. Toshiyoshi, and H. Fujita.
“Electrostatic vibrational energy harvester with ionic liquid and potassium-ion-electret”
PowerMEMS
(2016 年 12 月 8 日 パリ)

5) Shimpei Ono
“What is the optimal ionic liquid for organic field-effect transistors?”
1st French and Japanese joint workshop on Electric Field Effect
(2015 年 6 月 19 日 フランス・Grenoble)

6) 小野新平
“イオンを利用した新しいエレクトロニクス の開発 “
スピンオービトロニクス研究会 (2016 年 2 月 21 日 小樽)

7) 小野新平
“イオンを利用した新しいエレクトロニクス の開発 “
M&BE 新分野開拓研究会 (2016 年 8 月 30 日 明治大)

8) 大日方絢、日比野有岐、小山知弘、三輪一元、小野新平、千葉大地
“Electric field control of proximity-induced magnetic moment in Pd”
応用物理学学会秋季学術講演会 (2015 年 9 月 13 日 名古屋国際会議場)
9) 日比野有岐、小山知弘、三輪一元、小野新平、好田誠、千葉大地
“Electric field control of Faraday-Rotation in ultra-thin Ferromagnetic Material”
応用物理学学会秋季学術講演会 (2015 年 9 月 13 日 名古屋国際会議場)
10) 河口真志、森山貴広、水野隼翔、山田貴大、柿塚悠、小山知弘、小野新平、三輪一元、千葉大地、小野輝男
“Electric field control of Faraday-Rotation in ultra-thin Ferromagnetic Material”
応用物理学学会秋季学術講演会 (2015 年 9 月 13 日 名古屋国際会議場)
11) 清水直、飯塚貴彦、小野新平、三輪一元、岩佐義宏、十倉好紀
“酸化亜鉛 ZnO 単結晶における熱電特性の電界制御”
日本物理学会 (2015 年 3 月 15 日 早稲田大)
12) 小野新平、小嗣真人、大河内拓雄、三輪一元
“軟 X 線光電子顕微鏡によるイオンダイナミクスの直接観測”
第 10 回放射光表面科学研究部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム
(2014 年 7 月 31 日 あいち産業科学技術総合センター)

〔図書〕(計 1 件)

1) 小野新平

シーエムシー出版

「イオン液体研究最前線と社会実装」

310-316 ページ 2017 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

1) 名称：ゲル化したイオン液体の電気二重層を用いた振動発電デバイス

発明者：藤田博之、三屋裕幸、小野新平

権利者：藤田博之、三屋裕幸、小野新平

種類：PCT 出願

番号：PCT/JP2016/051014

出願年月日：2016 年 1 月 14 日

国内外の別：国内

2) 名称：イオン性素子および電子機器

発明者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ、石河泰明

権利者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ、石河泰明

種類：国内出願

番号：特願 2014-189663

出願年月日：2014 年 9 月 18 日

国内外の別：国内

3) 名称：発光素子および電子機器

発明者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ

権利者：小野新平、三輪一元、ダニエーレ・ブラガ

種類：国内出願

番号：特願 2014-181842

出願年月日：2014 年 9 月 8 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 新平 (ONO SHIMPEI)

(一財)電力中央研究所・材料科学研究所・上席研究員

研究者番号：30371298