

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：82641

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684031

研究課題名(和文)超強電界を利用した電子物性制御

研究課題名(英文)Electric field control of materials properties with electrolyte gating technique

研究代表者

小野 新平(Ono, Shimpei)

一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員

研究者番号：30371298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,500,000円、(間接経費) 6,750,000円

研究成果の概要(和文)：物質の電子状態を制御する手法として、イオン液体などの電解質の電気二重層及び原子層堆積法による極薄膜の作り出す超高電界を利用した電界効果トランジスタ構造を用いることで、多様な材料に関して界面に高密度電荷注入を行った。これらの手法を用いることで、電界効果の研究対象が、従来の半導体、絶縁体だけでなく、金属にも適用できることを明らかにした。また、電界効果を行うことで、電界誘起金属 絶縁体転移、電界誘起強磁性 常磁性転移など、材料の状態を電圧で制御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 electronic 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. The purpose of this project is to explore this new window of extreme charge doping that has never been reached so far by field effect, to search for and control novel states of matter in well chosen materials. We have achieved：(1) observation of electric field induced metal-to-insulator transition in variety of materials such as intrinsic semiconductors: VO₂, and SrTiO₃, (2) observation of electric field control over magnetic ordering and phase transitions in Co, (3) development of new light-emitting diodes with EDL gating technique.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性1

キーワード：半導体物性 物性実験 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導をはじめとする電子相関材料では、電荷量を制御する事により多彩な物性を示し、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、これらの化合物の電荷量を制御する手法としては、不純物置換による電荷注入(化学ドーピング)が最も多く用いられているが、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などの問題を抱えていた。

また、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電荷注入を行うことで、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。FETによる電荷注入は、化学組成を変化させずに電荷量を変化させる事が可能になり、電子状態の変化による相転移などを詳細に調べる強力なツールになりうる。しかしながら、一般的な電界効果トランジスタで用いられる常誘電体を用いた電界効果では、物性研究に十分な電荷量変調を得るのが困難であった。

最近、電気化学的界面には通常の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FETとして利用する電気二重層トランジスタ(EDLT)が注目を集めている。この電気二重層を使う事で、一般的な常誘電体を用いた電界効果の100倍以上の電荷量の変調が可能になった。

また、半導体素子製造分野において注目を集めている原子層堆積法(ALD法)を用いることで、原子層単位で薄膜を成長することが可能になり、一般的な電界効果トランジスタで用いられている絶縁膜と比較して極めて薄く、また膜厚均一性にすぐれた絶縁膜を作製することができるようになってきた。

これらの電気二重層及び、原子層堆積法で成長した薄膜を利用した電界効果を利用した物性研究を行うための技術構築が強く望まれていた。また、化学ドーピングでは実現できない電子状態を作り出すことで、材料の新機能創発が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、物質の電子状態を制御する手法として、イオン液体などの電解質の電気二重層及び原子層堆積法による極薄薄膜の作り出す超高電界を利用した電界効果トランジスタ構造を用いることで、多様な材料に関して界面に高密度電荷注入を行い、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を確立することを第一の目的とする。また、確立した方法を用いて、様々な物質の電子基底状態を外部電場によって制御し、化学的ドーピングでは実現できない、電場下の新しい電子状態を実現することによって、物質化学の新しい領域を切り開くことを第二の目的として研究を行った。

3. 研究の方法

電界効果を利用して、材料の表面に物性研究に十分な電荷を注入する為には、ゲート絶縁体としてキャパシタンスが大きい材料を使う必要がある。ゲート絶縁体のキャパシタンスを大きくするためには、ゲート絶縁体の比誘電率が大きく、もしくはゲート絶縁体の厚みを薄くする必要がある。これらの問題を解決する方法として、本研究では、EDLT、もしくはALD法を利用して作製した極薄絶縁層を利用し、ゲート絶縁体のキャパシタンスを増加させた。

まず、EDLTに関しては以下の様な動作原理を有する。図1に電解質を用いた電界効果トランジスタの概念図を示す。通常の電界効果トランジスタのゲート絶縁層の代わりに、電解質を用いている。ゲート電圧を印加すると、電解質のイオンが移動し、電極及び半導体と電解質の界面にイオンが集中する電気二重層と呼ばれる状態を形成する。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電荷が集積された状態を作る。これを利用したものが、EDLTである。この電気二重層で実現された電場は、30MV/cmに達し、蓄積電荷は最大 10^{15}cm^{-2} に達する。例えば、銅酸化物超伝導体では、この電荷密度は母物質モット絶縁体を超伝導転移させるのに十分な電荷量であり、また、他の材料の電子相転移の誘起が期待できる電荷量である。ただし、EDLTを用いた場合、低温で電解質が

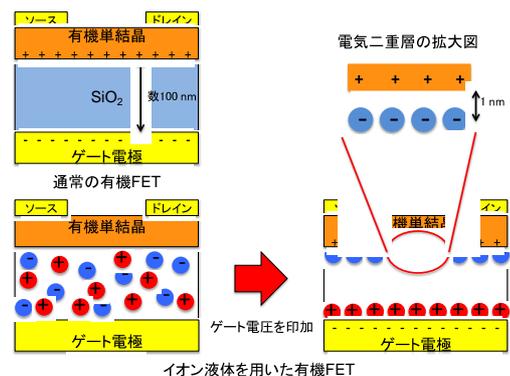


図1 通常のFETとイオン液体を用いたFETの比較

凍ってしまうため、低温で電荷量を変化させることができないという欠点があり、電荷量を変化させるためには、電解質の融点まで温度を上昇させる必要がある。

EDLTの弱点を補間するのがALD法である。ALD法に関しては、最近の技術革新により10nm以下の均一な絶縁膜や、 Al_2O_3 や HfO_2 などの高誘電率材料の絶縁膜の作製も可能になった。また、ALD法で作製した絶縁膜を利用することで、最大 $5 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ まで電荷注入が行えるようになった。ただし、上記のEDLTと比較して一桁小さい電荷量変調しか行う事ができないというデメリットがある。したが

って、EDLT法とALD法を組み合わせることで、EDLT法の高密度電荷注入と、ALD法による詳細な電荷量制御の両方のメリットを活かした電荷注入技術が確立できると考えた。

本研究では、上記のEDLT法、ALD法を用いた極薄絶縁膜を用いて様々な物性研究を行った。具体的には、以下の4つの研究に取り組んだ。

(1)EDLT法を用いた電界誘起金属-絶縁体転移、電界誘起超伝導の研究。

材料としては、典型的なモット絶縁体の一つであるVO₂や、電界誘起超伝導を示すSrTiO₃を用いて実験を行った。

(2)EDLT法を用いた金属薄膜の電界誘起強磁性-常磁性転移の研究

材料としては、金属強磁性体であるCo薄膜を利用して、電界効果により強磁性-常磁性転移の実験を行った。

(3)ALD法を用いた有機単結晶デバイスの研究

有機半導体材料の中で、現時点で最も電荷移動度が大きいルプレン単結晶の上にALD法で単結晶の上に、直接、極薄絶縁膜を成長して、電界効果トランジスタとしての評価を行った。

(4)EDLT法を用いた発光デバイスの研究

EDLT法の派生技術として、イオンの移動を利用した電気化学発光セルの開発を行った。

4. 研究成果

(1) EDLT法を用いた電界誘起金属-絶縁体転移、電界誘起超伝導の研究。

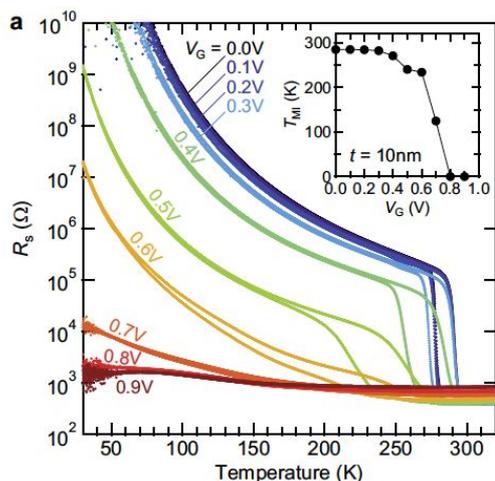


図2 VO₂の抵抗の温度依存性。電圧を印加することで電界有機金属-絶縁体転移が誘起される。

モット絶縁体であるVO₂は、室温近傍で、構造相転移を伴う金属-絶縁体転移を起こすことが知られている。また、Wなどの不純物置換により、低温の絶縁体状態も金属へ転移をすることが報告されている。本研究では、

EDLT法を用いた高密度キャリア注入により、VO₂薄膜の低温における絶縁体状態を、電界誘起により金属化させる研究を行った。

VO₂薄膜の上に、電解質としてイオン液体を利用した電気二重層トランジスタを作製した。イオン液体に正の電圧を印加することで、VO₂薄膜の界面に電子を注入していくと、抵抗率が低温になるにつれて上昇する絶縁体的な振舞から、低温になっても抵抗の大きさが変化しない金属的な振舞に変化することを見出した。またVO₂に関しては、この金属-絶縁体転移が、薄膜全体(3次元)に広がっていくことを見出した。通常、電界効果は、ゲート絶縁体に接している界面のみの2次元の現象であることが常識であったが、電気二重層を利用した高密度キャリア注入を行うことで、界面の構造相転移が引き金となり、膜全体に構造相転移が広がり、3次元的な電界効果が発現することを見出した。

(2) EDLT法を用いた金属薄膜の電界誘起強磁性-常磁性転移の研究

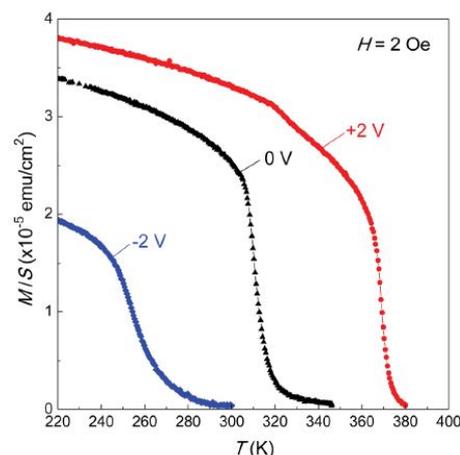


図3 Co超薄膜に電圧を印加すると強磁性-常磁性転移を起こす。

一般的な常誘電体を用いた電界効果では、注入できるキャリア数に限界があったため、電界効果の研究の対象は、半導体もしくは絶縁体界面のみであった。しかしEDLT法を用いた場合、常誘電体の100倍の電荷注入が可能になるため、半導体だけでなく、金属の電荷量の変調が期待できる。

そこで、我々は、強磁性金属であるCoの超薄膜にEDLT法を用いて電荷注入を行った。その結果、電荷量を変調することでCoの磁力を消したり、元にもどしたり出来る事を見つけた。更に強磁性-常磁性の転移温度であるキュリー温度T_cを室温付近で100Kもの広範囲にわたって変化させることに成功した。印加した電圧より、注入した電子数を見積もると、金属Co薄膜の電子数をCo一原子当たり約0.1個程度増減できることが分かった。したがって、EDLTを使うことで、電界効

果を用いた研究対象が、半導体・絶縁体だけでなく、金属にも適応できることを明らかにした。

(3)ALD 法を用いた有機単結晶デバイスの研究

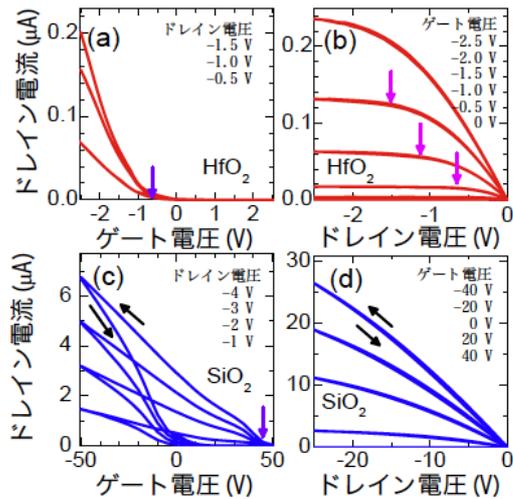
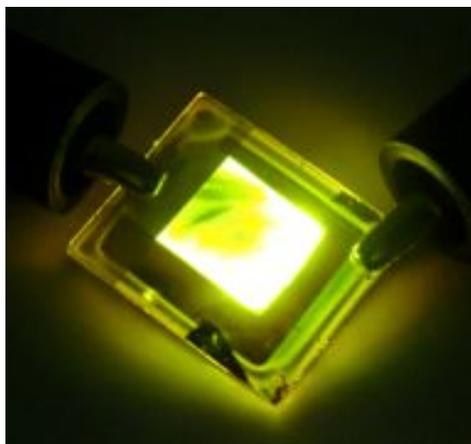


図4 HfO₂ にゲート電圧を印加した場合の伝達特性(a)及び出力特性(b)及び SiO₂ にゲート電圧を印加した場合の伝達特性(c)及び出力特性(d)。

有機半導体材料の中で、現時点で最も電荷移動度が大きいルプレン単結晶の上にALD法を用いて、単結晶の上に直接、誘電率が大きいHfO₂極薄絶縁膜を成長して、電界効果トランジスタとしての評価を行った。するとキャパシタンスが大きい極薄絶縁膜のおかげで、熱酸化SiO₂絶縁体を使った場合と比べて、低電圧駆動が可能で、不純物などによるトラップ順位がほとんどない電界効果トランジスタを実現することを明らかにした。また、HfO₂のゲート絶縁膜による封止の効果のお陰で、大気中でも安定性にすぐれ、長期保存にも耐えられるデバイスが実現した。

(4) EDLT 法を用いた発光デバイスの研究



イオン液体を使った新しい有機発光デバイスの作製を行った。現在、研究が盛んに行われている有機ELでは、電極から注入された電子と正孔が再結合することによって発光をする。それに対して1990年代に提案された電気化学発光セル(LEC)は、有機ELで用いられている発光性の高分子半導体材料と電解質を混合した溶液から塗布プロセスによって作製するデバイスであるが、電圧印加にもなうイオンの再配列によりp-i-n接合が自発的に形成されたのちに電子とホールが再結合して発光に至る。LECの原理は、電圧を印加すると電気二重層が形成されるが、その際、カチオン側の発光性高分子には電子が、アニオン側の発光性高分子にはホールが注入される。更に電圧を印加するとpドープ、nドープの領域が広がっていき、最終的には、p-i-n接合が自発的に形成されていき、電子とホールが再結合して発光にいたる。この発光デバイスのメリットとして、有機ELに比べて、発光層の厚み制御が不要であること、電極の材料が何でも使えること、また簡単な素子構造であることから低コストで作製が可能であるなどのメリットがある。我々は、高分子電解質のかわりにイオン液体を用いることで高速駆動が可能なるLECの作製に成功した。更に、p-i-n接合を凍らせることで、1kA/cm²近い電流を流すことに成功した。

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9件)

K. Shimamura, D. Chiba, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, M. Kawaguchi, K. Kobayashi, and T. Ono,

“Electrical control of Curie Temperature in cobalt using an ionic liquid film”
Applied Physics Letters **100** (2012) 122402-1 - 122402-3 (査読あり)

Masashi Kawaguchi, Kazutoshi Shimamura, Shimpei Ono, Shunsuke Fukami, Fumihiro Matsukura, Hideo Ohno, Daichi Chiba, and Teruo Ono,

“Electric Field Effect on Magnetization of an Fe Ultrathin Film”,
Applied Physics Express **5** (2012) 063007-1 - 063007-3. (査読あり)

M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura,

“Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation”,
Nature **487**, (2012) 459 - 462.

(査読あり)

Nikolas A. Minder, Shimpei Ono, Zhihua Chen, Antonio Facchetti, and Alberto F. Morpurgo,

“Band-Like Electron Transport in Organic Transistors and Implication of the Molecular Structure for Performance Optimization”,
Advanced Materials **24** (2012) 503 - 508.
(査読あり)

Tomo Sakanoue, Kosuke Sawabe, Yohei Yomogida, Taishi Takenobu, Shiro Seki, and Shimpei Ono,

“Optically pumped amplified spontaneous emission in an ionic liquid-based polymer light-emitting electrochemical cell”,
Applied Physics Letters **100** (2012) 263301-1 - 263301-4. (査読あり)

Yohei Yomogida, Jiang Pu, Hidekazu Shimotani, Shimpei Ono, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, and Taishi Takenobu,
“Ambipolar organic single-crystal transistors based on ion gels”,
Advanced Materials **24** (2012) 4392 - 4397.
(査読あり)

T. Hatano, Y. Ogimoto, N. Ogawa, M. Nakano, S. Ono, Y. Tomioka, K. Miyano, Y. Iwasa,

“Gate Control of Electronic Phases in a Quarter-Filled Manganite”,
Scientific Reports **3** (2013) 0294-1 - 0294-5
(査読あり)

S. Ono, R. Hausermann, D. Chiba, K. Shimamura, T. Ono, and B. Batlogg,
“High performance organic field-effect transistors with ultra-thin HfO₂ gate insulator deposited directly onto the organic semiconductor”,
Applied Physics Letters **104** (2014) 013307-1 - 013307-4 (査読あり)

L. Herrera Diez, A. Bernard-Mantel, L. Vila, P. Warin, A. Marty, S. Ono, D. Givord, and L. Ranno,

“Electric-field assisted depinning and nucleation of magnetic domain walls in FePt/Al₂O₃/liquid gate structures”,
Applied Physics Letters **104**, (2014) 082413-1 - 082413-4. (査読あり)

[学会発表](計 15 件)

高輝度電気化学発光セルの開発

小野新平、三輪一元、坂上知
日本物理学会第 69 回年次大会
2014 年 3 月 29 日 東海大学

Shimpei Ono

“Surface orientation dependence of an electric field induced superconductivity in SrTiO₃”

International workshop on strongly disordered superconductors & the superconductor-insulator transition (招待講演)

(2014 年 2 月 14 日 Villard-de-Lans, フラ

ンス)

小野新平

「イオン液体を用いた新しいエレクトロニクス」
先端膜工学研究推進機構秋季講演会(招待講演)(2013 年 9 月 10 日 神戸大学)

Shimpei Ono

“High performance organic field effect transistors using ionic liquids”
The Fourth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and related Nanotechnologies (招待講演)

(2013 年 6 月 19 日 石川県立音楽堂)

小野新平

「イオンを使った新規エレクトロニクスの開発」

第 4 回産研ナノテクセンター若手セミナー
「エネルギー変換・ナノデバイスの最前線」
(招待講演)

(2013 年 2 月 27 日 大阪ホテルコスモスクエア・国際交流センター)

小野新平、坂上知、関志朗、竹延大志

「イオン液体を用いた電気化学発光セルの開発」

第 3 回イオン液体討論会

(2012 年 12 月 7 日 沖縄県男女共同参画センター)

S. Ono, Y. Takeyama, Y. Matsumoto

“New functionality using ionic liquids”
International Workshop on Electric Double Layer Transistors (招待講演)

(2012 年 9 月 9 日 東京大学)

S. Ono, R. Hausermann, K. Shimamura, D. Chiba, B. Batlogg, T. Ono,

“High-performance organic field-effect transistors with ultra-thin gate insulators”

International Conference on Flexible and Printed Electronics, (招待講演)

(2012 年 9 月 6 日 東京大学)

S. Ono, R. Hausermann, K. Shimamura, D. Chiba, B. Batlogg, T. Ono,

“High-performance OFETs with ultra thin gate insulator”

Materials Research Society Spring Meeting
(2012 年 4 月 13 日 サンフランシスコ)

小野新平、島村一利、Roger Hausermann,

Bertram Batlogg、千葉大地、小野輝男、坂上知、竹延大志

「強電界を利用した有機電界効果トランジスタ」

固体材料における電界効果の物理と応用の進展-第三回若手ワークショップ(招待講演)

(2012 年 3 月 30 日 仙台メディアテーク)

小野新平、島村一利、Roger Hausermann,

Bertram Batlogg、千葉大地、小野輝男

“薄絶縁膜を用いた有機電界効果トランジスタ”

日本物理学会第 67 回年次大会

(2012年3月24日 関西学院大学)
小野新平、R. Scherwitzl, P. Zebko, I. Gutierrez-Lezama, A. Morpurgo, Jean-Marc Triscone, 関志朗
“イオン液体の作り出す超強電界を利用した電子物性制御”
第2回イオン液体討論会
2011年12月16日 キャンパスプラザ京都
S. Ono
“High-performance OFETs with ultra-thin gate insulators”
Chemistry and Physics of Organic Semiconductors (招待講演)
2011年9月26日 大阪大学
S. Ono, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, J. Takeya
“High-performance organic field-effect transistors with ionic liquid gates”
International Conference on Materials for Advanced Technologies
(2011年6月29日 シンガポール)
S. Ono, N. Minder, Z. Chen, A. Facchetti, A.F. Morpurgo, J. Takeya
“High-performance organic field-effect transistors with ionic liquids”
Materials Research Society Spring meeting
(2011年4月29日 アメリカ・サンフランシスコ)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)
名称: イオン性素子および電子機器
発明者: 小野新平、マッシモ モンジーロ
権利者: 電力中央研究所
種類: 国内出願
番号: 特願 2013-056988
出願年月日: 2013年3月19日
国内外の別: 国内

名称: 有機レーザーの製造方法および有機レーザー
発明者: 小野新平、坂上知
権利者: 電力中央研究所
種類: 国内出願
番号: 特願 2013-035099
出願年月日: 2013年2月25日
国内外の別: 国内

取得状況(計 1 件)

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: 電力中央研究所、JST
種類: 米国
番号: US 8,203,138,B2
取得年月日: 2012年6月19日
国内外の別: 国外

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・主任研究員

研究者番号: 30371298