

博士論文

電気化学的界面を用いた  
新規半導体デバイスの開発

佐藤洋平



# 目次

第1章 研究背景 .....	5
1.1 序論 .....	5
1.2 電界効果トランジスタ .....	6
1.3 電界効果トランジスタの動作特性と評価指数 .....	8
1.4 電気二重層トランジスタ .....	10
1.4.1 電気二重層 .....	10
1.4.2 電気二重層の構造 .....	11
1.5 電気二重層トランジスタに用いられる電解質 .....	15
1.5.1 ポリマー電解質 .....	15
1.5.2 イオン液体 .....	15
1.5.3 固体電解質 .....	19
1.6 過電圧による電気化学反応 .....	25
1.7 層状半導体黒リン .....	28
1.7.1 層状物質 .....	28
1.7.2 黒リンの結晶構造とバンド構造 .....	28
1.7.3 大気中での安定性 .....	31
1.8 FeSe 単層膜と電気化学エッチング .....	31
1.9 本研究の目的 .....	33
第2章 実験方法 .....	36
2.1 リソグラフィ技術 .....	36
2.1.1 フォトリソグラフィ .....	36
2.1.2 電子線リソグラフィ .....	38
2.1.3 製膜方法（スパッタ法） .....	41
2.2 電極作成 .....	42
2.2.1 EB 蒸着による金属電極作成 .....	42
2.2.2 アルゴンミリングによる SrTiO <sub>3-δ</sub> の作製 .....	44
2.3 原子力間顕微鏡 .....	44
2.4 デバイス測定 .....	45
2.4.1 四端子測定・ホール測定 .....	45
2.4.2 ロックイン測定 .....	46
2.4.3 インピーダンス測定 .....	47
2.5 低温測定 .....	50
2.5.1 プローバを用いた低温測定 .....	50
2.5.2 PPMS もしくは VTI を用いた極低温・強磁場測定 .....	50

第3章 様々な電解液を用いた SrTiO <sub>3</sub> 電気二重層トランジスタ .....	51
3.1 デバイス作製.....	51
3.2 使用した電解液.....	52
3.3 室温での動作特性 .....	54
3.4 低温測定.....	54
3.5 低温ゲートの影響 .....	56
3.6 他グループの SrTiO <sub>3</sub> -EDLT デバイスとの比較 .....	59
3.7 本章のまとめ.....	61
第4章 全固体 SrTiO <sub>3</sub> 電気二重層トランジスタ .....	62
4.1 作製デバイスの電極パターンと作製方法.....	62
4.2 トランジスタの基本特性 .....	65
4.3 SrTiO <sub>3</sub> チャネルの輸送特性.....	68
4.4 スイッチング速度のチャネル長依存性測定 .....	72
4.5 本章のまとめ.....	76
第5章 黒リンの電気二重層トランジスタ .....	77
5.1 黒リン EDLT の構造とデバイス作製法 .....	77
5.2 電気化学エッチング.....	79
5.3 仕事関数が小さい電極(Ti)を用いた場合 .....	81
5.4 仕事関数が大きい電極(Pd)を用いた場合 .....	83
5.5 仕事関数が中位の電極(Cu)を用いた場合 .....	85
5.5.1 2端子測定結果 device1 .....	85
5.5.2 4端子測定結果 .....	87
5.6 電極依存性考察.....	90
5.7 黒リンデバイスのキャリア移動度.....	93
5.8 先行研究との比較 .....	95
5.9 黒リンの電気二重層トランジスタの開発まとめ .....	97
第6章 研究の総括と今後の展望.....	98
第7章 References.....	103

## 第1章 研究背景

### 1.1 序論

電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) は、半導体の電気伝導度を制御するデバイスであり、電子回路の基本素子として、ありとあらゆる電子機器に利用される最も重要な素子である。近年、電界効果トランジスタの一種である電気二重層トランジスタ (Electric double layer transistor : EDLT) が開発され、超伝導を含む様々な電子物性の制御が可能になった。このデバイスは、イオン伝導体である電解液と半導体などの電子伝導体の間の電気化学的な界面に生じる電気二重層 (Electric double layer : EDL) を FET の絶縁層として利用する。外部電圧により電解液中のイオンが半導体界面に移動し、それに対応して半導体表面に電荷蓄積が起きる。電気二重層の静電容量は非常に大きいため、電解液の電位窓である数 V の電圧で、最大で表面 1 格子あたり 1 個程度、体積あたりで格子あたり 0.1 個程度の電子数を制御できる。外部電圧によって電子濃度を大きく制御できることを生かし、超伝導や強磁性など様々な電子物性の制御が報告されている。

電気二重層トランジスタは、有機物半導体を使った高 on/off 比トランジスタとしての研究も行われており、その中で高速なスイッチング動作を目指した研究がされてきた。一方、酸化物半導体ではモット絶縁体や電荷秩序型絶縁体の金属絶縁体転移という物性変化を応用した大きな電気伝導度変化が報告され、スイッチングデバイスとしての応用が研究されてきた。また、電気二重層トランジスタと FET を比較すると、電気二重層トランジスタは液体を用いるために従来の半導体プロセスで作製できないという問題がある。これを解決するため、酸化物半導体に半導体プロセスで作製可能な固体電解質薄膜を組み合わせた電気二重層トランジスタが報告されている。一方、有機物半導体と比較して、これらの酸化物半導体、無機物半導体を用いた研究では「物性が変化した」「スイッチングが起き On/Off 比がどれくらいか」を報告する段階にとどまっており、動作周波数や動作機構に関する研究はほとんど進んでいないのが現状である。

さて、FET のスイッチング特性で重要な物性の一つが半導体のバンドギャップである。たとえば、層状物質として有名なグラフェンは室温で非常に高い移動度を持つため高速デバイスを実現する電子材料として非常に期待されている。しかし一方で、バンドギャップを持たないために、電気が流れない Off 状態を作ることができず、スイッチングデバイスとしての応用が難しい。そのためグラフェンに有限のバンドギャップを作り出す研究が盛んに行われ、特に、グラフェンをナノリボン構造にすることで有限のバンドギャップを作り出すことができると報告されている。しかしそのギャップの大きさは室温のエネルギーに比べて小さい。そのため、グラフェンにギャップを作り出すのではなく、ギャップがもともと

空いている材料をポストグラフェン材料として活用する試みも行われてきている。その中で、有限のギャップを持つ遷移金属カルコゲナイドや元素単体の同素体を用いた FET や電気二重層トランジスタの研究がされてきた。一方で、これらの物質は電気化学的に安定でないため電気二重層トランジスタの構造を用いて電気化学的にエッチングを行うことができる。そのため、剥片の試料をエッチングすることにより原子数層単位で厚さを制御する試みも報告されている。層状物質では原子 1, 2, 3 層と厚さを変えることでバンド構造が変わり、バンドギャップなどの物性が変化する。また、基板に用いる物質と層状物質の相互作用によってもバンド構造が変化し、原子単層で高い転移温度を持つ超伝導が発現されるなどの報告がある。このように層状物質を用いた電気二重層トランジスタに電気化学エッチングを組み合わせることで、スイッチングデバイスとして以外にも、膜厚制御で高移動度やバンドギャップ制御が達成でき、その結果、新機能の発現や新しい半導体デバイスを実現できるかもしれない。また、このような界面デバイスでは高い熱電特性や新しい超伝導性などの物性機能が発現する可能性がある。本博士研究では電気二重層トランジスタによるスイッチングデバイスとしての応用の立場から、デバイス特性の向上と新しい物質探索を試みてきた。本章は研究の背景として、FET と電気二重層トランジスタの一般論について振り返った上で、電解液など電気二重層トランジスタを作るためのコンポーネントについて概説する。その後、スイッチングデバイスや全固体素子として電気二重層トランジスタの研究について述べる。さらに層状物質を用いた FET や電気二重層トランジスタについての先研究の概略を述べ、特にリンの同素体である黒リンについて詳細な研究状況を述べる。最後に研究背景に基づいて本研究の目的と、論文の構成について述べる。

## 1.2 電界効果トランジスタ

まず一般的な FET の動作原理について、その構造と簡単な半導体の物理を含め解説する。

図 1-1-1 に p 型シリコン基板を用いた場合の FET の構造を表す。このデバイスはチャンネル、基板、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の要素からなる。ソースおよびドレイン電極は  $n^+$  領域として高濃度にドーピングされており、p 型半導体であるチャンネル部分によって分離されている。ゲート電圧によってソース、ドレイン電極間のチャンネルの電気伝導度を制御することで、ソース・ドレイン電極間の電流のスイッチングや増減を制御するのがこの FET の機能となる。ゲート電極はシリコン基板上に  $\text{SiO}_2$  などの絶縁膜を介して形成されており、ゲート電圧を印加し  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面に電荷を蓄積することで、チャンネルの電気伝導度を変調させることができる。なお、電荷を蓄積しトランジスタを ON の状態にするために必要なゲート電圧  $V_G$  の値をスレッシュホールド電圧  $V_{th}$  と呼ぶ。次に、ゲート電圧に応じて  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面に生じる蓄積層、空乏層、反転層について解説する。

まず、図 1-1-1、図 1-1-2 (a) のように  $V_G$  としてマイナスの大きな電圧を印加した場合を考える ( $V_G \ll V_{th}$ )。この時、ホールが基板から引き寄せられ、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面にホールが蓄

積する。この界面を蓄積層と呼ぶ。この時、ソース、ドレイン電極間は、p型領域で分離されているためソース・ドレイン電流は流れない。

次に、(b)のように正の  $V_G$  を印加した場合を考える。この時、界面のホール濃度は減少し、界面に空乏層が形成される。さらに  $V_G$  を  $V_{th}$  まで大きくしていくと、界面の伝導キャリアは完全に空乏化する。そして、(c)のように  $V_G$  を大きくしていき  $V_G > V_{th}$  となったとき、反転層が形成され、電子がソース電極、ドレイン電極、基板から供給され、電子ガスが界面に形成される。この時、界面は p 型から n 型に反転しており、ソース、ドレイン電極間に伝導チャンネルが形成され、トランジスタが ON の状態になる。

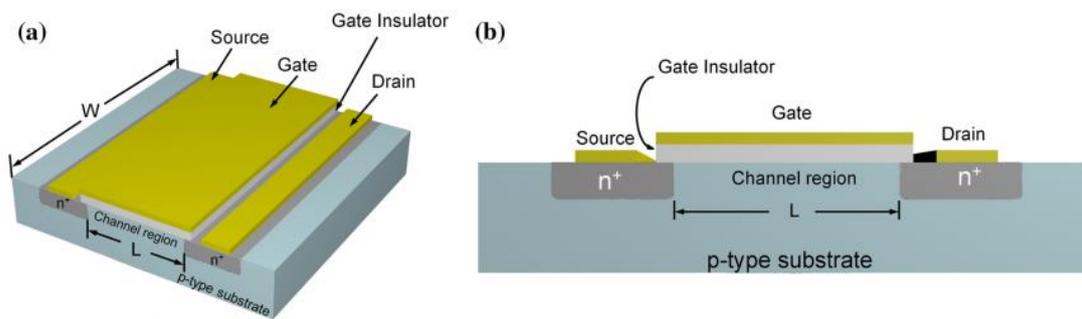


図 1-1-1 FET 構造図(a)立体図(b)断面図([1]より引用)

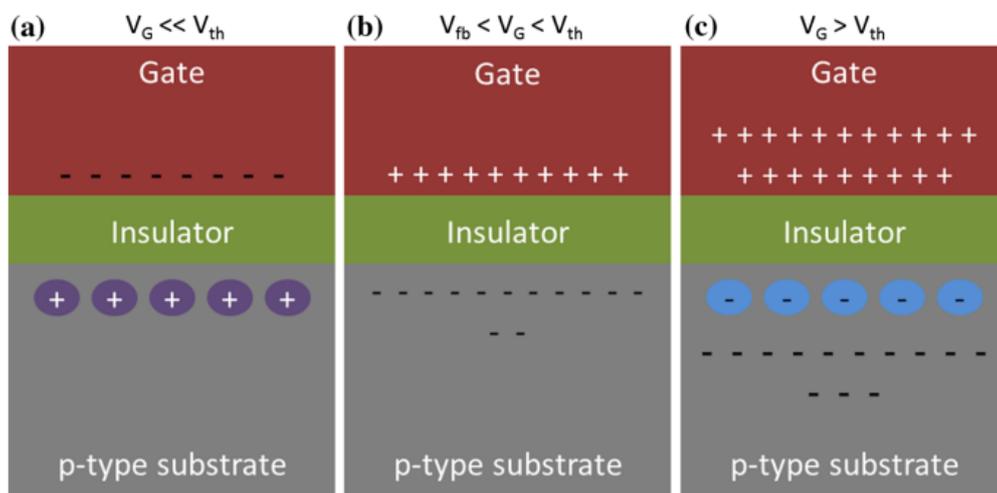


図 1-1-2 ゲート電圧に対するデバイス応答(a)蓄積状態(b)空乏状態(c)反転状態([1]より引用)

### 1.3 電界効果トランジスタの動作特性と評価指数

図 1-3 にトランジスタの典型的な動作特性の図を示す。この図はゲート電圧  $V_G$  に対するドレイン電流  $I_D$  の応答を表している。ゲート電圧がスレッシュホールド電圧  $V_{th}$  以上になるとソース・ドレイン電極間に反転層が生じ、ドレイン電流が増大する。

次に、電界効果トランジスタの性能指数として、電界効果移動度  $\mu_{FE}$ 、オンオフ比、スレッシュホールド電圧  $V_{th}$ 、サブスレッシュホールドスイング  $SS$  を取りあげる。

移動度  $\mu$  は単位電場あたりの平均ドリフト速度であり、高いキャリア移動度は高速スイッチングや省電力デバイスの実現に必要な不可欠なものである。ドレイン電流  $I_D$  は以下のように表される。

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C \left[ (V_G - V_{th}) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (1.1)$$

ここで  $\mu$  はキャリア移動度、 $V_G$ 、 $V_D$ 、 $V_{th}$  はそれぞれゲート電圧、ドレイン電圧、スレッシュホールド電圧であり、 $C$  はゲート絶縁体の静電容量を表す。また  $W$ 、 $L$  はチャネルの幅と長さを表す。

$V_D \ll (V_G - V_{th})$  を満たす  $I_D - V_G$  プロットにおける線形領域では、次のように書ける。

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C V_D (V_G - V_{th}) \quad (1.2)$$

電界効果移動度  $\mu_{FE}$  は  $V_D$  が小さい領域ではコンダクタンス  $g_m$  を用いて以下のように書ける。

$$\mu_{FE} = \frac{L g_m}{W C V_D} \quad (1.3)$$

オンオフ比  $I_{on}/I_{off}$  は、 $I_{D,max}/I_{D,min}$  として定義される。 $I_{on}$  はチャネルの長さ  $L$ 、幅  $W$ 、厚さ、絶縁膜の静電容量、ゲート電圧  $V_G$  の大きさに依存し、 $I_{off}$  はチャネルのオフ抵抗および絶縁膜を流れるゲート電圧からのリーク電流にも影響を受ける。

サブスレッシュホールドスイング  $SS$  は、 $V_G < V_{th}$  領域における  $I_D$  をひと桁を増加させるのに必要な  $V_G$  の変化値である。具体的には以下の式で書かれる。

$$SS = \left( \frac{d \log(I_D)}{d V_G} \right)^{-1} \quad (1.4)$$

例として、一般的な FET デバイスでは  $SS$  の値は 80mV/decade 程度の値をとる。

高速にスイッチングするトランジスタを実現するためには  $\mu_{FE}$ 、 $I_{on}/I_{off}$  の値を大きくし、 $SS$  の値をできる限り小さくすることが求められる。

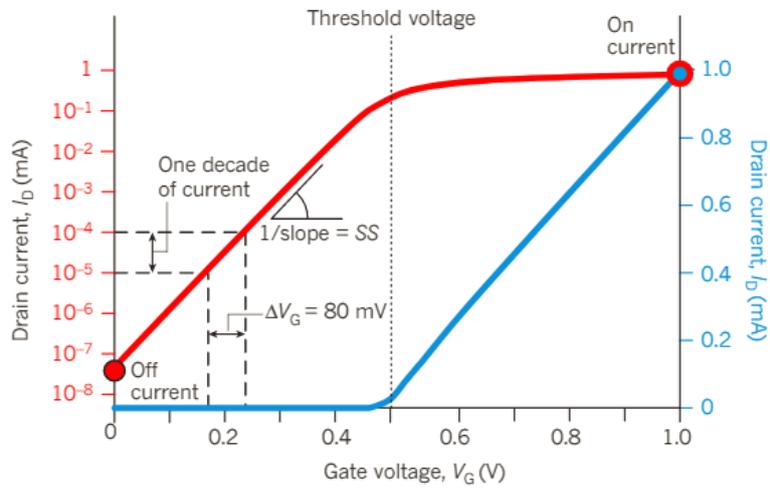
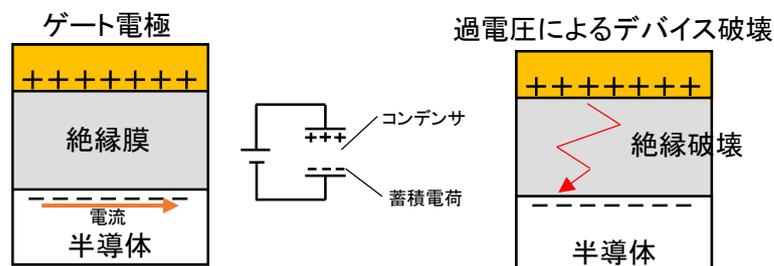


図 1-3 ゲート電圧に対するドレイン電流の応答([2]より引用)

(a) 電界効果トランジスタ



(b) 電気二重層トランジスタ

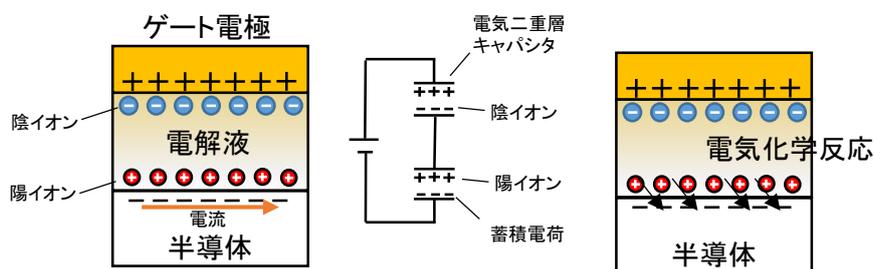


図 1-4 電界効果トランジスタおよび電気二重層トランジスタの等価回路

## 1.4 電気二重層トランジスタ

電気二重層トランジスタ(Electric double layer transistor:EDLT)は従来型の FET に対し、半導体中の電子数を 10 倍以上の大きく変調する事ができる。その構造と動作原理について FET と比較しながら説明する。

FET は前節で示したようにゲート電極と半導体の間に絶縁膜を挟みこんだ構造を持ち、図 1-4(a)の等価回路で示すようにコンデンサの構造を持つと言える。ゲート電極と半導体の間にゲート電圧を印加すると、このコンデンサに静電的に電荷が蓄積される。半導体側に蓄積された電荷は伝導キャリアとなるため、ゲート電圧によって半導体の電気伝導度を制御する事ができる。半導体に蓄積できる電荷の量はコンデンサの静電容量で決まり、蓄積できる最大電荷量は絶縁膜の絶縁耐電圧で決まる。コンデンサの静電容量は

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d} \quad (1.5)$$

で書けるが ( $\epsilon_0$ :真空中の誘電率、 $\epsilon$ :絶縁膜の誘電率、 $S$ :電極の面積、 $d$ :電極間距離)、FET の場合、 $d$ はおよそ 500 Å 程度であり静電容量は 0.1 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>程度の値になる。また絶縁耐圧は 10MV/cm<sup>2</sup>程度の値になるから蓄積できる最大電荷量は 10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>であり、これは格子あたり 0.001 個程度の値になる。

一方で、電気二重層トランジスタは、ゲート電極と半導体の間に電解質を挟みこんだ構造を持ち、図 1-4 (b)の等価回路で示すようなコンデンサの構造を持つ。たとえばゲート電極に正の電圧を印加すると電解質中の陰イオンはゲート電極に、陽イオンは半導体側に移動し、ゲート電極と電解質間および電解質と半導体間でイオンと電荷の層(電気二重層)が形成される。この電気二重層がコンデンサとしての役割を果たす。このコンデンサの電極間距離  $d$ は電気二重層の厚みに対応し、その距離は電解液のイオンの半径で決まるため数 Å 程度の大きさとなる。コンデンサの静電容量としては 10 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>程度となる。また FET で絶縁膜の耐電圧に対応するデバイスの破壊電圧は、電解質と半導体の界面で起こる電気化学反応の閾値電圧に対応し、その値は 100MV/cm<sup>2</sup>程度の値となる。よって蓄積できる電荷量は 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>にもなり、格子あたり 0.1 個程度の電荷を蓄積する事が可能となる。

### 1.4.1 電気二重層

電気二重層トランジスタ(EDLT)は、半導体と電解質界面にできる電気二重層によって伝導キャリア濃度の制御を行う。では、電気二重層はどのようにできるのか、電気二重層とは何か、について述べる。

例として図 1-5 のような電解液に二本の電極を入れたような系を考える。実際のデバイスでは片方の電極がゲート電極、もう片方がトランジスタのチャンネルとなる半導体に対応

する。このような系で電極間に電圧を印加した場合に、電極間のポテンシャル分布がどのように変化するかを考える。電解液中では電流の担い手になるイオンが無数に存在するため、イオンの動きにより電位差は打ち消され、電解液中での電極間の電位はほとんどゼロになる。この結果、電極間の電位差は電極と電解液の界面にかかる形となる。この界面では電解液中のイオンと逆符号の電極中の電荷が対向している。この異符号の電荷が向かい合った層を電気二重層と呼ぶ。さらに大きな電圧を印加すると電解液と電極の界面で電気化学反応を起こし溶媒・溶質のいずれかが電極と電子のやり取りをしてファラデー電流が流れ始める。電気二重層トランジスタではこの電気化学反応がデバイス破壊に対応する。

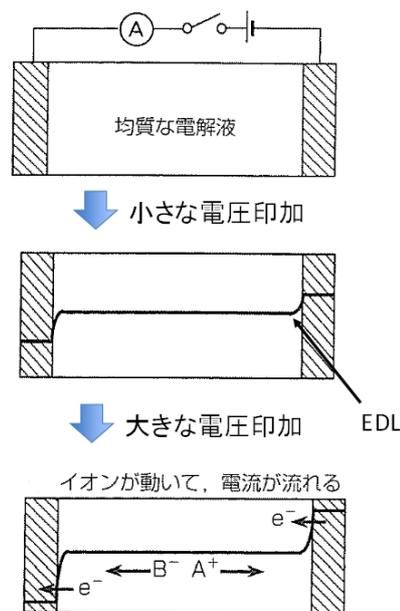


図 1-5 電気二重層の形成

### 1.4.2 電気二重層の構造

さらに詳しく電気二重層の構造を考察する。とくに電気二重層の静電容量が何によって決まるのかについて考える。電気二重層の構造は図 1-6 のように書ける。大きく分けると電気二重層はコンパクト層と拡散二重層の二つに分けることができる。コンパクト層は電極表面に吸着した溶媒や溶質イオンの層で形成される。拡散二重層は電極によって生じる電場でイオンが近づこうとする力と熱運動による拡散でイオンが遠ざかろうとする力の釣り合いによって形成される。

ここで簡単のためイオンの特異吸着がなく、コンパクト層では溶媒のみが吸着されているような状態を考える。この場合、系の全静電容量 $C$ はコンパクト層によって形成されるコンデンサ $C_c$ と拡散二重層によって形成されるコンデンサ $C_d$ が直列につながって出来る静電容量によって決まる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \tag{1.6}$$

今回の場合、 $C_c$ は電極の電荷密度 $\sigma$ に依存し、 $C_d$ は電荷密度 $\sigma$ および電解質のイオン濃度に依存する。またイオンの吸着が静電引力によって起きる系はまれで実際の系では陰イオンの電極への特異吸着が起こり、このような場合電極の電荷がゼロになるような電位(ゼロ電荷電位 potential of zero charge)が重要になってくる。

拡散層の電位は電極からの電場によって加わる力と熱拡散によって濃度が均一になろうとする力の釣り合いによって決まる。ここでは拡散二重層の静電容量 $C_d$ がどのように書けるかを示す。まず電解液の溶液内の電位 $\phi$ はポアソン方程式を用いて次のように書ける

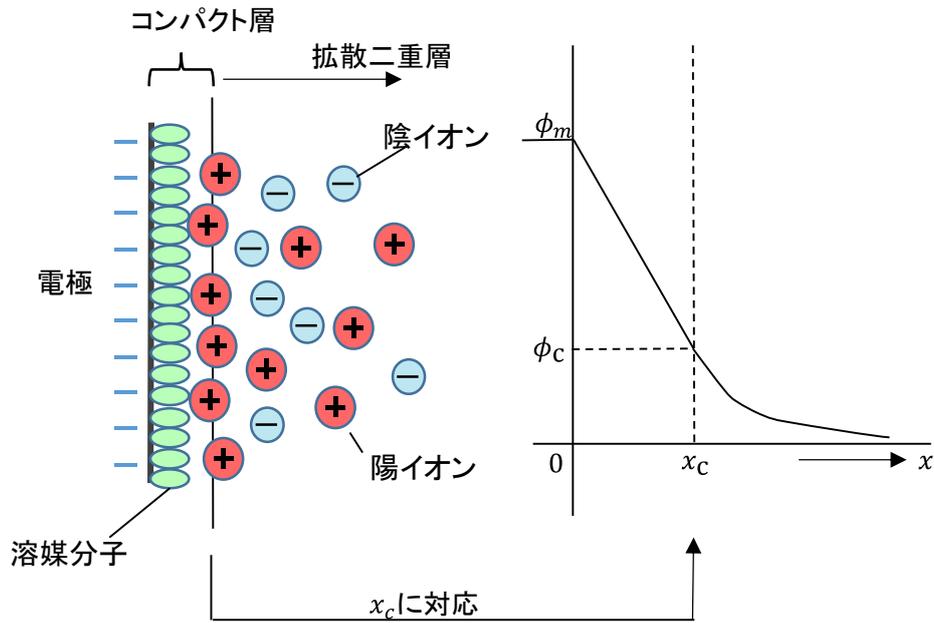


図 1-6 電気二重層の構造図

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} \tag{1.7}$$

ここで、 $\rho$ は電荷密度である。また、イオンの分布がボルツマン分布に従うとすると

$$\rho = \sum_i z_i e n_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{k_B T}\right) \tag{1.8}$$

のように書ける。ここで $z_i$ はイオンの価数、 $n_i$ はイオンの数濃度を表す。

ここで

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 \tag{1.9}$$

であるから、(1.7)、(1.8)より

$$\frac{d}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i z_i e n_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{k_B T}\right) \tag{1.10}$$

を得る。境界条件

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=\infty} = 0 \tag{1.11}$$

を用いて積分すると

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i n_i \left[\exp\left(-\frac{z_i e \phi}{k_B T}\right) - 1\right] \tag{1.12}$$

となる。ここでは簡単のために $z_+ = -z_- = z$ 、 $n_+ = n_- = n$ とすると、式(1.8)は

$$\frac{d\phi}{dx} = -\sqrt{\frac{8k_B T}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \sinh\left(\frac{ze\phi}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

と書ける。

電極表面の電荷密度 $q^M$ と溶液側の電荷密度 $q^S$ は、 $q^M = -q^S$ の関係がある。コンパクト層には電荷が存在しないので $q^S = q^2$ となる。ガウスの法則より

$$q^M = -\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_c} \quad (1.14)$$

したがって

$$q^M = \sqrt{8k_B T \epsilon_0 \epsilon_r n} \sinh\left(\frac{ze\phi_c}{2k_B T}\right) \quad (1.15)$$

拡散二重層の静電容量 $C_d$ は、この表面電荷を電位で微分したものである

$$C_d = \frac{dq^M}{d\phi_c} = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 \epsilon_0 \epsilon_r n}{k_B T}} \cosh\left(\frac{ze\phi_c}{2k_B T}\right) \quad (1.16)$$

となる。

(1.16)をプロットしたものが図 1-7 である。ゼロ電荷電位で鋭い極小値を示し、電解質濃度および電位により著しく変化するようなグラフとなる。一方で、実際の電気二重層の静電容量を電解液中の電位に対してプロットしたものが図 1-8 になる。この結果と図 1-7 を比べると以下の事がわかる。

まず、電解液が希薄で電位が小さい低濃度領域では、拡散二重層によって静電容量が決まる。この領域では、電気二重層の大きさは拡散によってイオンが拡散しようとする拡散力と、静電場でイオンが電極に引付けられるクーロン力のつり合いによって決まり、静電容量がイオン濃度、電位によって著しく変化する。一方で、イオン同士は点電荷のように振る舞うためイオン半径は問題にならない。一方、イオン濃度が濃い、もしくは電位が大きいような高濃度領域では、静電容量はコンパクト層によって決まる。この領域では、静電容量はイオンの濃度およびイオン半径によって決まる。

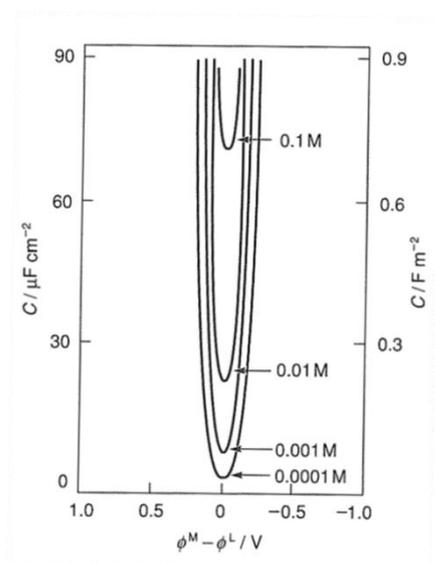


図 1-7 拡散二重層の静電容量([3],p.80 より転載)

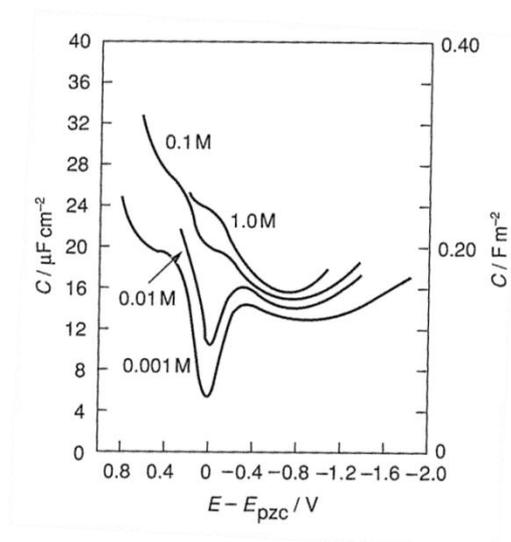


図 1-8 NaF 水溶液の電気二重層の全静電容量([3],p.77 より転載)

## 1.5 電気二重層トランジスタに用いられる電解質

### 1.5.1 ポリマー電解質

ポリマー電解質(Polymer electrolyte)とは、ポリマーの溶媒に塩を溶かしたものである。典型的なポリマー電解質としては、ポリエチレンオキド(Poly(ethylene oxide))に  $\text{Li}^+$ 、 $\text{ClO}_4^-$ を溶かした、PEO/ $\text{LiClO}_4$ 電解質がある。このポリマー電解質は  $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度の大きさの静電容量を持ち、 $10^{14}/\text{cm}^2$ のオーダーの電荷蓄積を可能にする<sup>4,5)</sup>。この値は従来型の固体絶縁膜の静電容量に比べ桁程度大きい値となる。Shimotaniらは、この電解質を用いて単層カーボンナノチューブ(single SWCNT)に対してEDLTを作製し、従来型の固体絶縁体によるバックゲート FET との比較を報告している(図 1-9)<sup>6)</sup>。図 1-9(右)は single SWCNTを用いたEDLTとback-gate式のFETのゲート電圧に対するコンダクタンスの変化を表している。EDLによる大きなキャパシタンスにより、EDLTではFETにくらべて小さなゲート電圧で大きくコンダクタンスを変調する事に成功している。

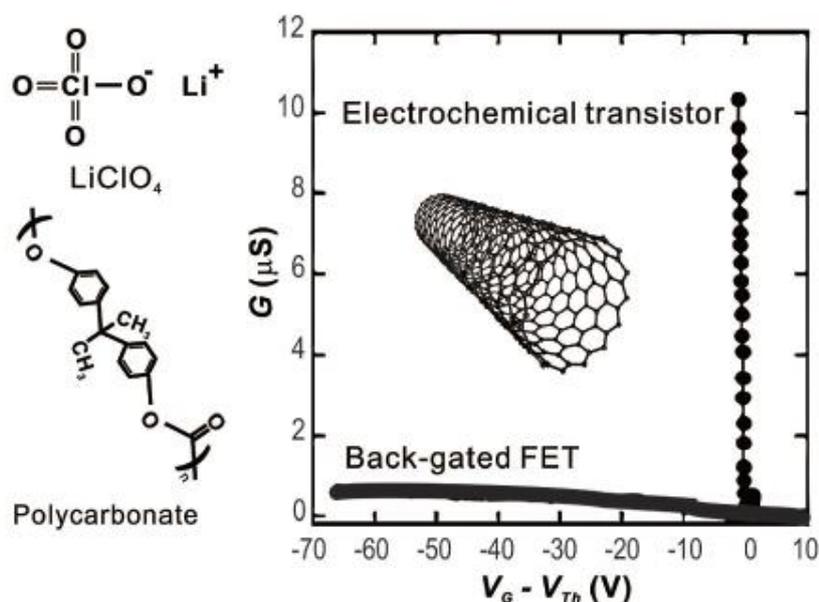


図 1-9  $\text{LiClO}_4$  と PEO の分子構造 (右) と、それを用いたトランジスタの動作特性 (左)。[6]より引用

### 1.5.2 イオン液体

イオン液体 (Ionic Liquid: IL) とは溶媒なしで室温において融解している塩の事をいう。イオン液体は溶媒がないため高密度のイオン濃度を持つ。またイオン液体は電気化学的に安定なため、高い電圧を印加しても電気化学反応を起こしにくい特徴を持つ。よって高い静電容量を持ちかつ電気分解しにくいいため、電気二重層トランジスタの電解質(絶縁層)とし

で非常によく用いられる材料である。

典型的な IL を図 1-10 に示す。通常、塩はアニオンとカチオンのクーロン力によりイオン結合して室温で固体として存在する。一方、イオン液体では構成イオンを、サイズが大きく、電荷が非局在化しないような構造を持ったもので、イオン間のクーロン力が弱く、結晶化しにくい性質をもつ<sup>7)</sup>。たとえば、NaCl は融点が 801°C と非常に大きい値を持つのに対し、イオン液体である DEME(diethyl methyl(2-methoxyethyl)ammonium)-BF<sub>4</sub> は融点が 9°C と低い。

またイオン液体の特長として、高イオン電荷密度、広い電位窓、低い蒸気圧、広い温度領域で液体状態(-30~300°C)を維持する事があげられる<sup>8)</sup>。電気二重層トランジスタの観点から見ると、とくに前者ふたつが重要である。近年の電気二重層トランジスタを用いた電解制御の研究ではイオン液体を用いる事で高濃度キャリアを実現している<sup>9-12)</sup>。

イオン液体と、半導体や電極との界面に出来る電気二重層は、EDLT をはじめ電池など応用の観点から XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)、AFM(Atomic force microscope)、電気化学インピーダンス法(Electrochemical impedance spectroscopy:EIS)など、様々な手法で調べられている。ここでは EIS 法によるイオン液体と酸化物半導体の界面、具体的には IL/ZnO 界面、の研究について紹介する。

EIS 法では固液界面の交電場応答が複素インピーダンスの形で得られる(2.4.3 節を参照)。IL/ZnO 界面の場合、図 1-11 のような周波数に対する位相変化が得られる<sup>13)</sup>。右図は DEME-TFSI/ZnO の 300K でのいくつかのゲート電圧に対する応答である。単一のキャパシタは位相-90° を示す。I、II のドメインはそれぞれ Bulk IL に電荷が蓄積する相と EDL キャパシタに電荷が蓄積する相を表している。また 1Hz 以下の III では EDL 界面で起こる電気化学反応によるファラデー電流の相を表している。図 1-11 左は各温度での周波数-位相変化を表している。黄色の線は Bulk IL に電荷が蓄積する相と EDL キャパシタに電荷が蓄積する相、電気化学反応が起こる相を区別しており、この図から I、II、III の相が温度に対してどのように変化するかがわかる。250K 以下では III の相が測定限界を超えて見えなくなっており、これは低温では電気化学反応が実効的に無視できるほど遅くなっていることを示している。図 1-12 左図に、DEME-TFSI/ZnO-EDLT に対して、EIS 測定およびホール測定から求めた、EDL によるキャリア蓄積の値を求めて比較している。図 1-12 右図では EIS 測定のインピーダンスからキャパシタンス成分を求めて、 $Q = CV_G$  として蓄積したキャリア数を求めてプロットしている。その結果、1 Hz のキャパシタンス成分から求めた  $C_{EDL}$  によるキャリア数とホール測定から求めた伝導キャリアの値が一致していることがただちに見とれる。右図の等価回路の成分において  $C_{EDL}$  に注目すると、220K 程度の低温でも室温と変わらず高いキャパシタンス成分を持つ事がわかる。イオン液体には融点以下の温度になっても凍結せず過冷却状態になり一定のイオン伝導度を保つ性質がある。DEME-TFSI では 190K にするとガラス転移を起こし完全に凍結する。よって 220K という低温時でも DEME-TFSI はイオン伝導を保ち、EDL が室温と同様に形成したため、 $C_{EDL}$  は

温度によらない値を示したと考えられる。

図 1-11 でも示されたように、低温では活性化エネルギーが小さくなるため電気化学反応が抑制され電位窓が実質的に広くなると考えられる。実際に DEME-TFSI/ZnO の EDLT では、室温で 2.7V でデバイス破壊を起こすのに対して、220K では 6V ものゲート電圧を印加しても電気化学反応を起こさないようになる<sup>14)</sup>。220K でゲート電圧  $V_G$  を 5.5V 印加した場合、DEME-TFSI/ZnO 界面では  $8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  もの高濃度のキャリアを蓄積できる事が報告されている (図 1-13 参照)。

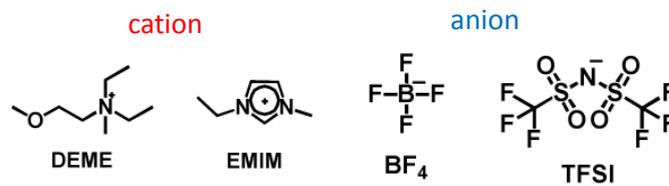


図 1-10 典型的なイオン液体。EMIM は 1-ethyl-3-methylimidazolium、TFSI は bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide を表す。

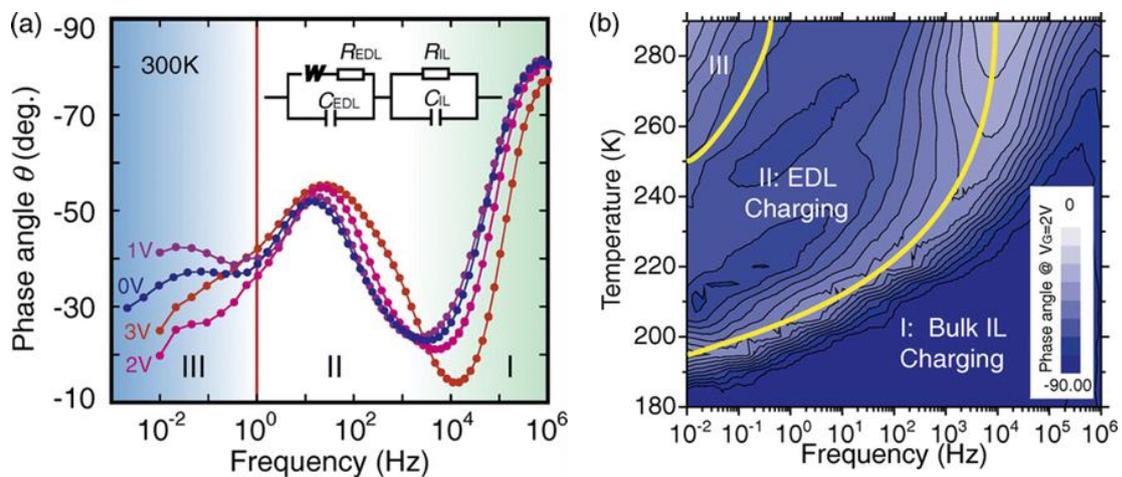


図 1-11 (a)DEME-TFSI/ZnO 界面の EIS の位相変化。Inset は界面の等価回路。(b)EIS の位相変化の温度と周波数に対するマッピングプロット。[13]より引用

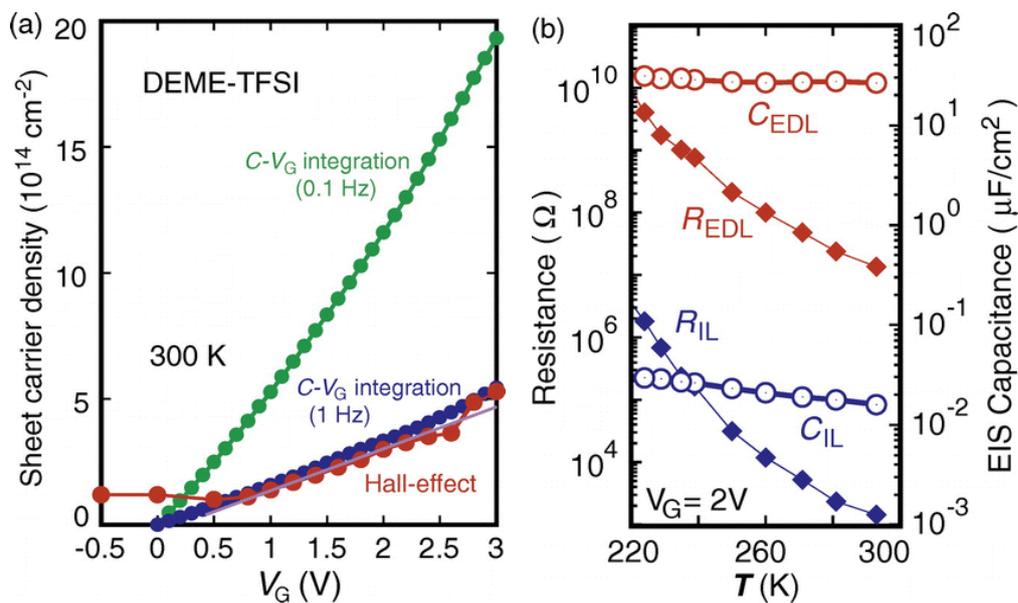


図 1-12 (a)EIS 測定から得たキャパシタンスによるキャリア数の値とホール効果から得たキャリア数の比較。(b)EIS 測定から求めた等価回路の R と C 成分の温度依存性。[13]より引用。

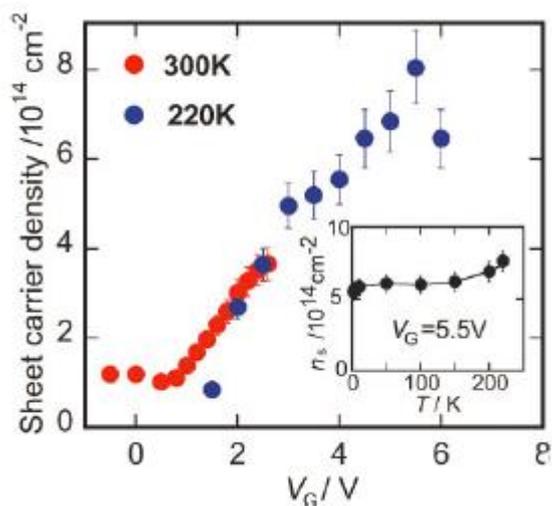


図 1-13 ZnO-EDLT でのゲート電圧に対するキャリア濃度。220K で高電圧を印加する事で高いキャリア密度を実現している。([14]より引用)

### 1.5.3 固体電解質

電解質には固体で高いイオン伝導度を持つ固体電解質と呼ばれるものがある。電気二重層トランジスタはイオン伝導体である電解質と電子伝導体である半導体の界面を利用して動作する。よってイオン伝導体ならば固体材料でもデバイスが実現可能であり、実際に有機、無機の半導体で固体の電気二重層トランジスタが報告されている。それぞれの例について紹介する。

有機半導体を用いた EDLT に使用される固体電解質として、高分子電解質 (Polyelectrolyte) がある。高分子電解質は、不動性高分子アニオンと可動プロトン ( $H^+$ ) を含むポリマーである。つまり高分子電解質は、一方のイオン種のみが可動性であり、対イオンは固定ポリマー鎖であるという特徴を持つ。このアニオンが不動であるという特徴から強電場下でも半導体中にイオンが入り込みにくいいため、半導体の伝導特性への影響を抑えることが出来る。高分子電解質を用いたトランジスタとして、Berggren らは有機物半導体 P3HT に対して、ショートチャネル(チャネル長 220nm)の EDLT を開発した (図 1-14)<sup>15)</sup>。この報告で Berggren らは固体絶縁体の PMMA を用いた通常の FET と高分子電解質 P (VPA-AA) を用いた EDLT を作製し、動作を比較している。図 1-14 の上図はデバイスの構造図と、絶縁体 PMMA および P (VPA-AA) 高分子電解質内部に分布した電場を示し、電解質内部では絶縁体にくらべ桁大きい電場が生じていることを表している。下の図はそれぞれのデバイスの  $I_D$ - $V_D$  特性を示している。絶縁体ゲートでは  $I_D$ - $V_D$  特性にショートチャネル効果が現れている上に  $V_G$  依存性が小さいのに対して、高分子電解質ゲートではトランジスタに典型的な線形領域と飽和領域が現れている。しかしながら、高分子電解質の問題点として、ポリマー中のイオン拡散が小さいためトランジスタの応答速度が遅いということや、加熱環境において化学的安定性が低いということがある。

イオンゲルはイオン液体に少しのポリマーを混ぜ、ブロック共重合を作りゲル化させることで作製することができる。イオンゲルはほぼイオン液体の分子で構成されるためイオン液体の高い性能 (高いイオン伝導度、化学的安定性) と固体フィルムのよさを両方持ち合わせている特徴を持つ。EMIM-TFSI にトリブロック共重合体の PS-PEO-PS (poly(styrene-block-ethylene oxide-block-styrene)) を溶解させてゲル化させたイオンゲルを用いた報告では、10kHz で  $15 \mu F/cm^2$  もの高い静電容量を持ちかつ、1kHz でのスイッチング動作に成功している (図 1-15)<sup>16)</sup>。これは、高分子電解質など他の固体電解質を用いた報告を含めて、もっとも早いスイッチング速度である。なお、この先行研究ではゆっくりとスイッチングを行った場合 (図 1-15(d) inset) に二つの緩和領域があることが報告されている。図 1-15 (d) inset の Regime I ではゲル/半導体界面のイオンの短距離の動きが十分早いため、早い応答性を示していると考えられる。一方、Regime II の遅い反応には、2つの可能性が考えられる。1つは、ゲル内部のバルクをより長い距離に渡ってイオンが動きそれに伴って遅い分極緩和が起こっている。2つ目は、有機物半導体内に化学ドーピングが起こり、内部に入

り込んだアニオンがゲル再び拡散すること初期状態に戻っていく過程である。スイッチング速度向上のために1, 2のどちらの過程が生じているかの説明が求められている。

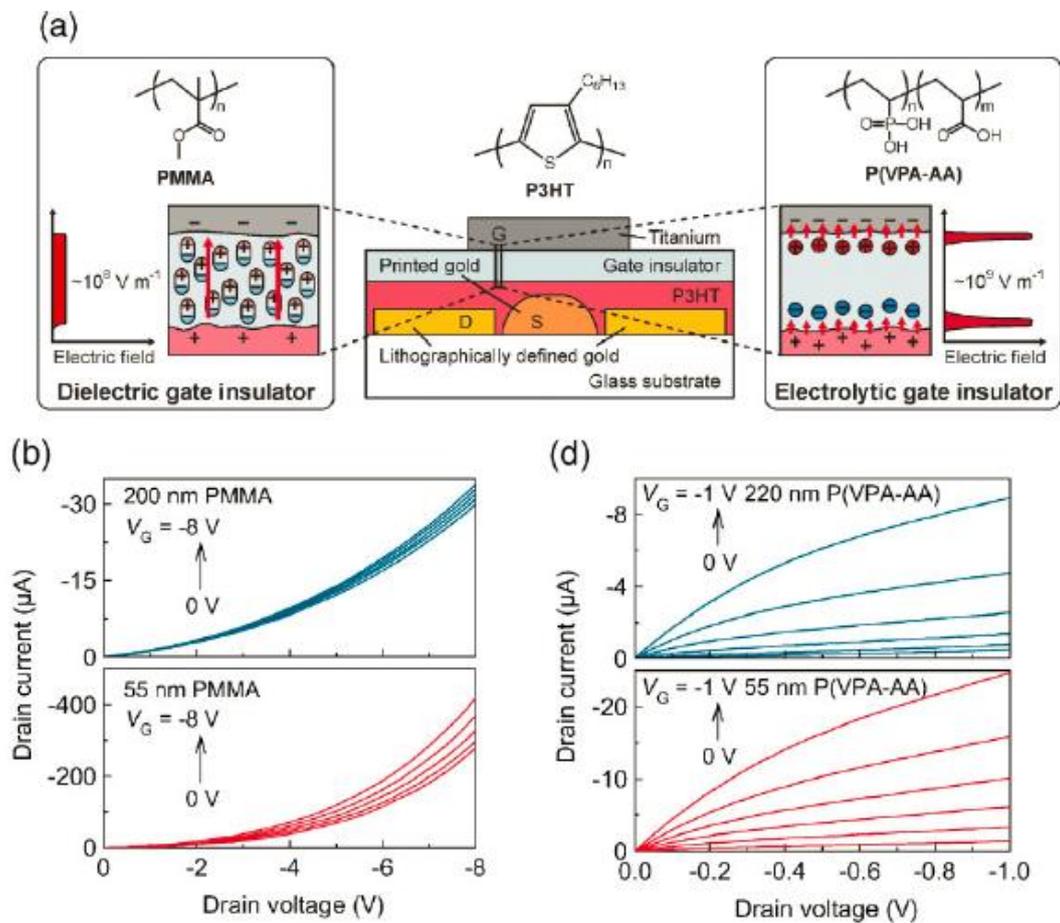


図 1-14 P3HT トランジスタの PMMA ゲートと P(VPA-AA)ゲートの比較(a)デバイス構造と電場分布および各材料の分子構造(b)PMMA(c) P(VPA-AA)をもちいた場合のトランジスタ特性。図は[15]より引用

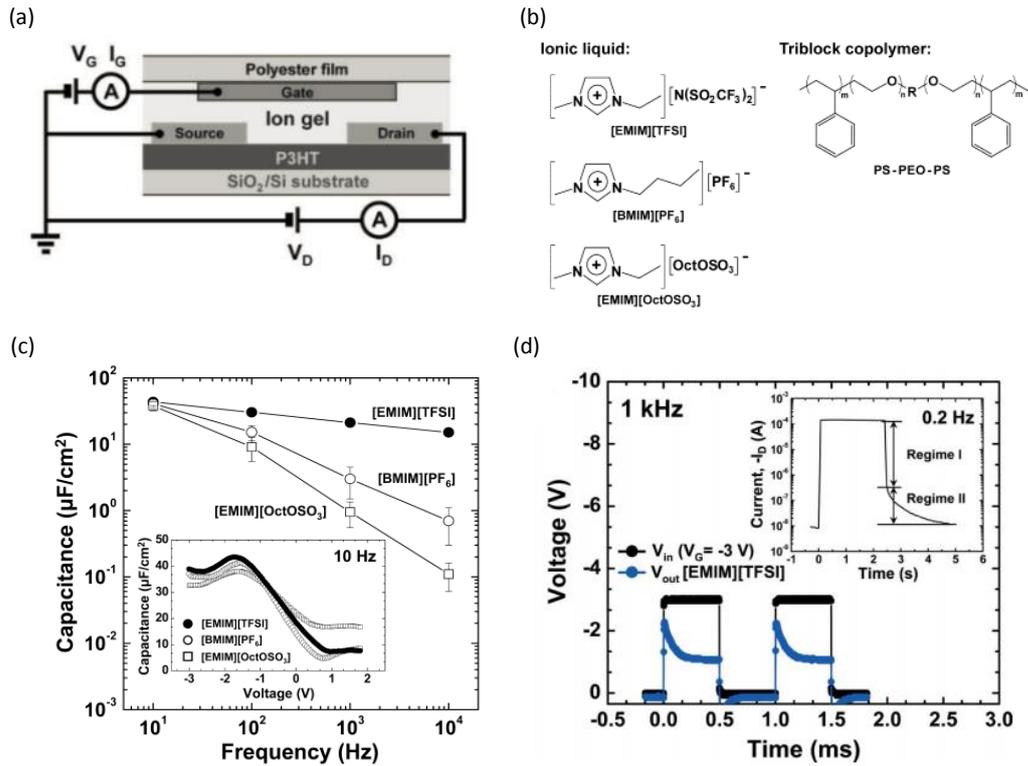


図 1-15 (a)イオンゲルを用いたトランジスタの構造図(b)イオン液体とイオンゲルポリマーの分子構造 (c)電気二重層キャパシタの周波数依存性 inset は 10Hz の電気二重層キャパシタのゲート電圧依存性 (d)EMIM-TFSI を用いたトランジスタの 1kHz でのトランジスタ動作特性 inset は 0.2Hz での動作。図は[16]より引用。

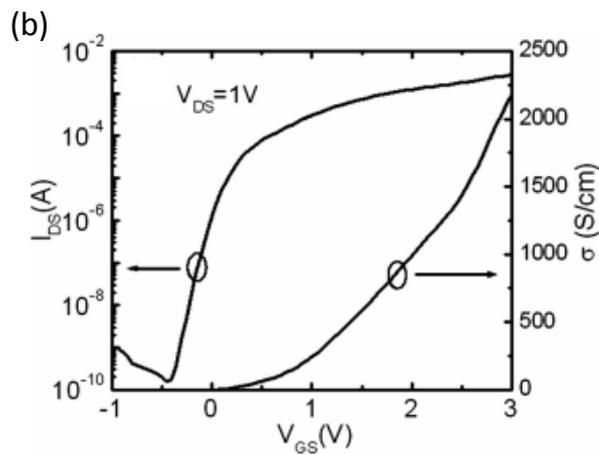


図 1-16 InGaZnO<sub>4</sub> を流れるドレイン電流とチャネルの輸送特性。図は[17]より引用

無機半導体を用いた固体 EDLT の研究では、プロトン伝導体、酸素イオン伝導体、リチウムイオン伝導体など、さまざまな材料で EDLT が開発されている。これら電解質は半導体材料同様に無機材料でありデバイスが全固体からなる。そのため従来のシリコン半導体と同様のプロセスで微細化や集積化が実現でき、応用上重要であると考えられる。プロトン伝導体では、多孔質の  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Y-stabilized- $\text{ZrO}_2$ (YSZ)、酸素イオン伝導体では、YSZ や Ge doped  $\text{CeO}_2$ (GDC)、リチウムイオン伝導体では  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  が用いられている<sup>18-30)</sup>。ここではプロトン伝導体多孔質  $\text{SiO}_2$  および酸素イオン伝導体 GDC を用いて全固体 EDLT を作製した最近の研究例について紹介する。

Wan らはプロトン伝導する多孔質薄膜を用いて EDL デバイスを開発しており<sup>18-24, 26, 27)</sup>、最近では  $\text{InGaZnO}_4$  や ITO チャネル上に多孔質  $\text{SiO}_2$  薄膜を製膜することで EDLT を作製している<sup>17)</sup>(図 1-16)。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  処理を用いることで元々  $2\mu\text{F}/\text{cm}^2$  程度だった EDL の静電容量を  $9.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$  にまで増大させ、 $2\times 10^{14}/\text{cm}^2$  もの大きなキャリア濃度の静電有機に成功している。この高密度キャリアにより  $10^5$  以上の高い On/Off 比を実現し、さらに  $\text{InGaZnO}_4$  チャネルのコンダクタンスを  $2000\text{ S}/\text{cm}$  以上まで上昇させることに成功している(図 1-16)。

プロトン伝導体を用いた EDLT は有機物半導体の例を含めて、数多く研究されているが、静電容量が  $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$  以下と小さいこと、空気中の湿度にデバイス特性が影響する、水に触れると容易に劣化する半導体材料を用いることができない、といった問題があった。これに対し、大気成分にトランジスタ特性が影響を受けないプロトン以外のイオンを伝導する酸素イオン伝導体を用いて、完全真空プロセスで EDLT デバイスを作製した研究報告がされた。Tsuchiya らは、酸素イオン伝導体 GDC を酸化物半導体 STO 上に製膜する事で EDLT を開発した<sup>28)</sup>(図 1-17)。このデバイスでは、GDC/STO 界面で  $14\mu\text{F}/\text{cm}^2$  とイオン液体程度の大きな静電容量を示し、酸素イオン伝導体の固体電解質でも電解液同様にトランジスタ動作が実現したと報告した。しかし一方で、酸素イオンは 2 価と価数が大きく、イオン半径が大きいため、デバイス動作が  $400\text{K}$  以上の高温に限られ、動作帯域も  $1\text{Hz}$  以下と遅い問題がある。特に、無機材料の固体イオン伝導体を用いた EDLT の報告では、イオン伝導度  $\sigma$  が  $\sigma < 10^{-4}\text{ S}/\text{cm}$  と液体電解質( $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$ )に比べて小さいため  $1\text{Hz}$  程度のスイッチングが報告されているのみであり、更なる高速化が求められる<sup>29)</sup>。

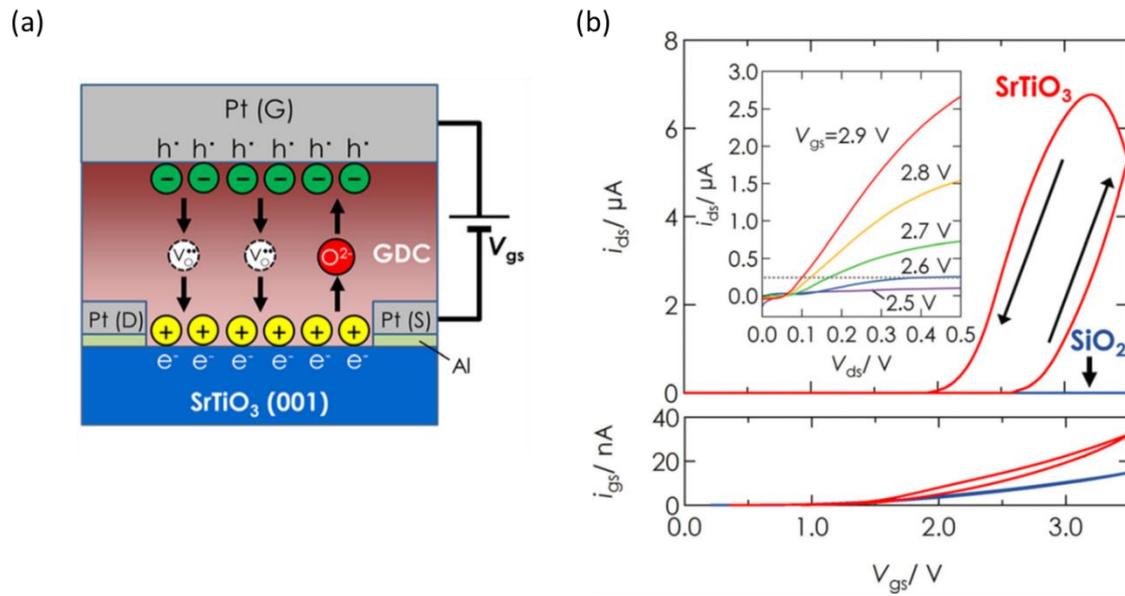


図 1-17 (a) GDC を用いた STO-EDLT の模式図 (b) トランジスタ特性の測定結果。  
 $V_D=0.5V$ 、473K で測定。Sweep 速度は 4mV/sec。Inset は各ゲート電圧の時の  $I_D$ - $V_D$  特性。

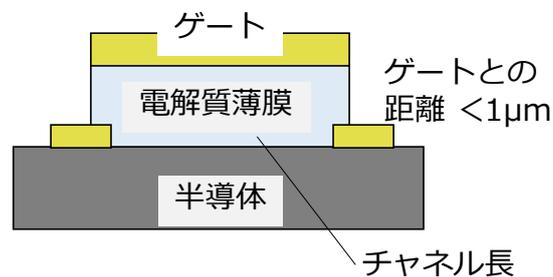


図 1-18 電気二重層トランジスタ構造図

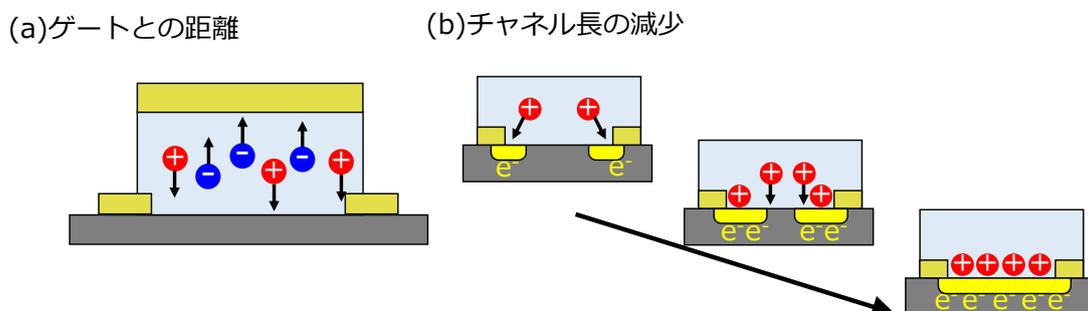


図 1-19 固体化による高速化の概念図 (a) ゲートとチャンネル間のイオンの移動距離の減少  
 (b) チャンネル長の縮小によるイオンの移動距離の減少

以上に、固体デバイスの研究の概論を述べたが、最後に電気二重層トランジスタの固体化のメリットと、本研究の方針をまとめる。

固体化のメリットとして空気中の安定性の向上とデバイスの高速化があげられる。まず従来型の電気二重層トランジスタは液体を使用するために、不純物が液体内に入り込みやすいため、測定はグローブボックス内の不活性ガス中で行う必要がある<sup>1, 31)</sup>。しかし、固体電解質を用いた電気二重層トランジスタを作製すれば、大気に対して安定動作する電気二重層トランジスタが作製できると考えられる。

また図 1-19 に図示するように薄膜の固体電解質を用いてイオンの実効的な移動距離を短くする事でスイッチング速度の向上が期待される。電解質として薄膜を用いることでチャンネルとゲート電極間の距離が短くなりイオンの実効的な移動距離を短くする事が出来ると考えられる(図 1-19(a))。また図 1-19(b)のように電気二重層トランジスタでは On 状態になった瞬間からソース、ドレイン電極の付近から電気二重層が形成されていくと考えられるが、短チャンネル化することで実効的なイオンの移動距離を短くしスイッチング速度を向上させることができると考えられる。

本研究では固体電解質としてアモルファス  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を用いて電気二重層トランジスタの開発を行った<sup>32)</sup>。この材料は室温で製膜可能であり、アモルファスのため高い電子絶縁性を持つ、そして  $10^{-6} \text{ S/m}$  の高いイオン伝導度を示すという利点がある<sup>32)</sup>。固体電解質の製膜を室温で行えることのメリットは、半導体基板を製膜中に高温にする必要のないため、半導体中への電解質材料の拡散や、半導体電極へのダメージなどが抑えられることである<sup>33)</sup>。

## 1.6 過電圧による電気化学反応

EDLT においては、その動作原理として静電効果によるキャリア蓄積が由来かチャンネルと電解質との電気化学反応によるものかが議論になることが多い。例えば、STO-EDLT では、小さいゲート電圧では静電的にキャリアが蓄積する一方、大きな過電圧を加えると電気化学反応によるキャリア誘起が起こることが報告されている<sup>34)</sup>。図 1-20 は STO-EDLT においてゲート電圧を On/Off した際の STO の伝導度と漏れ電流  $I_G$  の変化を表している。ゲート電圧が 3.5V 以下の時は、ゲート電圧を Off にすると伝導度は 0 に戻り、スイッチは可逆的である。しかしゲート電圧を 3.75V 以上にするとゲートを Off にしても伝導度は有限の値を保ち、不可逆な変化が生じる。この変化は、STO 界面での電気化学反応に由来し、酸素欠損の生成などによってゲート電圧が 0V の時でもキャリアがドーピングされることを表している。このデバイスの例では、ゲート電圧が 3.5V 以下は静電的にキャリア蓄積がおき、3.75V 以上は電気化学ドーピングが起こった。

SrTiO<sub>3</sub> では静電的キャリアドーピングと電気化学的なキャリアドーピングはチャンネルの移動度から明瞭に区別できる。電気化学ドーピングが起きると表面電荷密度が  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  から  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  に急激に上昇するとともに、低温の移動度が  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度から  $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える値に変化する。電気化学反応によって酸素欠陥が導入された後の透過電子顕微鏡像からは、SrTiO<sub>3</sub> の表面から  $1 \mu\text{m}$  程度の厚さにまで転移が導入され、像のコントラストの異なる領域がつけられる。この酸素欠損層の厚さと表面キャリア濃度から体積キャリア濃度を求めると  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度の非常に低いキャリア密度が算出される。SrTiO<sub>3</sub> ではキャリア密度が小さいほど低温で誘電率が高くなり、キャリア移動度が高くなることが知られているため、電気化学反応後の高い移動度は低いキャリア密度によってもたらされたと考えられる。

以上をまとめると SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層による静電的キャリアドーピングでは表面数 nm の範囲に高濃度のキャリアが蓄積する。表面付近にのみキャリアが存在するため、これらのキャリアは電気二重層の中のイオンによって強く散乱され、低温で移動度が低下する。一方、電気化学反応が起きると深いところまで均一にキャリアドーピングがおきる。これらのキャリアは SrTiO<sub>3</sub> の高い誘電率によって散乱が遮蔽されるため、高い移動度を持つ。そのため SrTiO<sub>3</sub> では輸送特性において電気化学反応と静電的キャリアドーピングの効果を区別することができる。

この過電圧での化学ドーピングをデバイスとして応用する試みもされている。図 1-21 に Verway 転移を示す強相関電子系材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に Zn をドーピングした薄膜をチャンネルとした電気二重層トランジスタを作製し、電気化学反応を起こした時の電気伝導度の変化を示した<sup>35,36)</sup>。ゲート電圧を印加すると正の電圧で電気伝導度が上昇し、一方で負の電圧では電気伝導度が下降する。一方、電圧を繰り返し掃引したときの特性を見ると非常にヒステリシスが大きく、また電圧を低下させても抵抗が上昇するような領域があることがわかる。

これは電気化学反応によって可逆的にイオンが脱離、挿入し、それによって電気伝導度の変化がおきると考えられる。

なお、この研究グループは後に、Zn のドーピング量を増やししチャンネル材料のキャリア密度を小さくすると電気化学反応が起こらなくなり、酸素の脱離によるヒステリシスが消えると報告している(図 1-21 右下図)。これは、チャンネル材料内部のキャリア数が小さくなり電場の遮蔽長が長くなるため、チャンネル界面にかかる電場の大きさが小さくなり、酸素の脱離が抑えられるからと考察している。この指摘は、電気化学反応を利用した電気二重層トランジスタを設計するうえで非常に重要であると筆者は考えるため、強調して紹介しておく。

酸化物では他にも  $\text{WO}_3$  のようにプロトンやアルカリ金属イオンの脱挿入による可逆的な電気化学反応が起きる物質が知られている。たとえば  $\text{WO}_3$  はキャリアドーピングによって可視の吸光度が大きく変化するため、エレクトロクロミック材料として電氣的に光の透過率が変調でき、インテリジェントウィンドウとして航空機の窓に使われている。

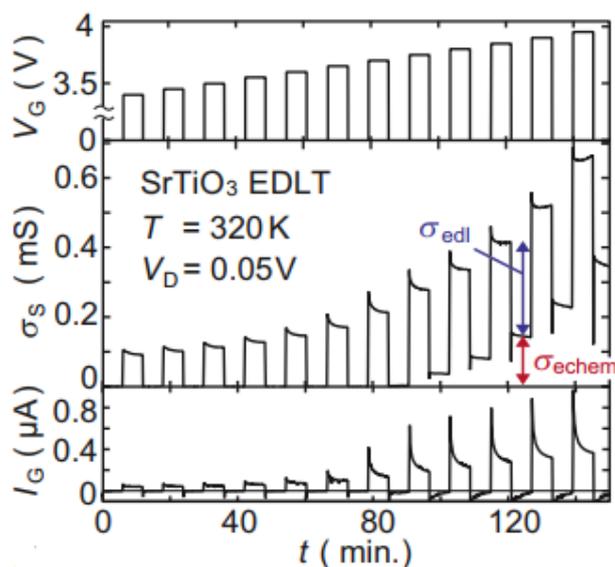


図 1-20 STO-EDLT の過電圧下でのスイッチング特性<sup>34)</sup>

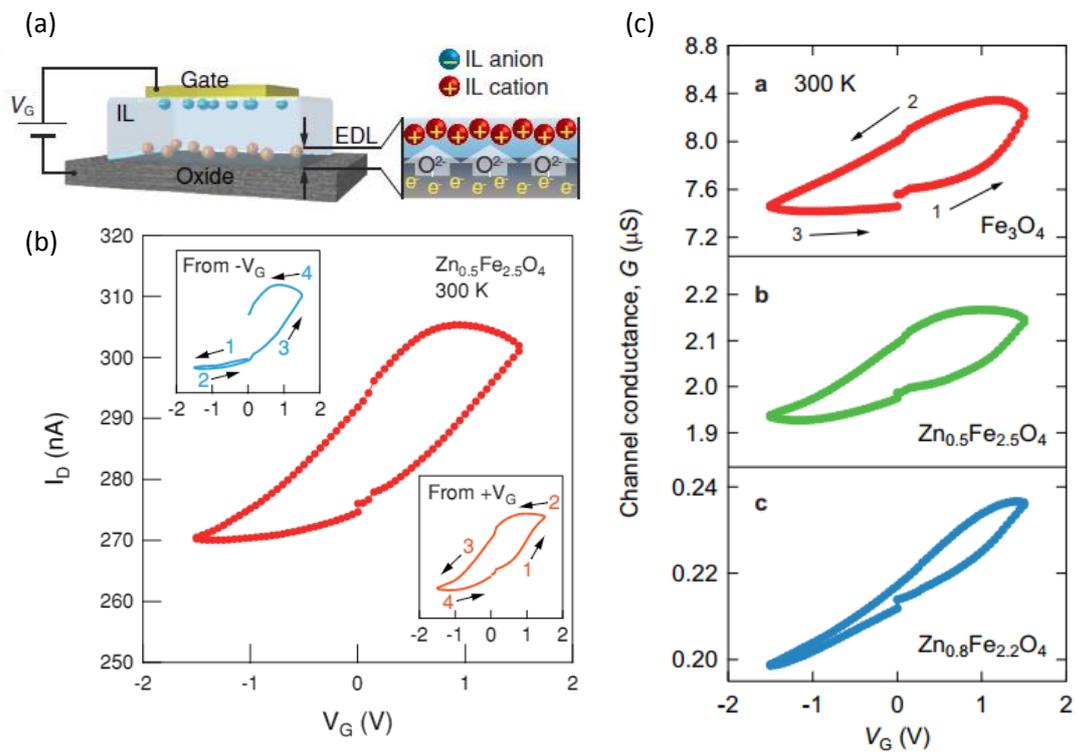


図 1-21  $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  での電気化学的ドーピングによる物性制御<sup>35, 36)</sup>

## 1.7 層状半導体黒リン

### 1.7.1 層状物質

層状物質とは各層は共有結合などで強く結合されているのに対し、層間はファンデルワールス力など弱い結合によって積層している材料群の事をいう。原子数層からなる層状半導体は、デバイスをナノスケールまでに微細化した際にソース・ドレイン電極間で OFF 状態でもリーク電流が流れてしまう短チャネル効果を抑制できる効果が期待され、研究が精力的に進められている<sup>37)</sup>。最も良く知られた層状物質としてグラフェンがある。グラフェンは炭素で出来たグラファイトを劈開した炭素原子一層からなる材料で、線形のエネルギー分散を持つことで知られる。電子移動度は室温で  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの値を示す<sup>38)</sup>。原子数層からなることや、巨大な電子移動度から高速デバイスなどの電子材料としての応用が期待されているが、半金属でバンドギャップが開いていないため、高い On/Off 比をもったトランジスタを作れない問題があった。このためグラフェン同様の層状物質でバンドギャップの開いた半導体となる材料が研究されてきた。このポストグラフェンの二次元半導体材料として、黒リン(Black Phosphorus: BP) や、 $\text{MoS}_2$  や  $\text{WSe}_2$  に代表される遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition Metal dichalcogenide: TMD)がある。

図 1-22 に各半導体材料のキャリア移動度を示す。黒リン(図中では原子一層からなる黒リン(Phosphorene として図示))では室温で移動度が  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越える値が報告されおり<sup>39)</sup>、この値は単結晶のシリコンに匹敵し、TMD よりも高い値となっている<sup>40-42)</sup>。図 1-23 に黒リンと各種半導体のバンドギャップの比較を載せる。後に説明するに黒リンは膜厚によってバンドギャップの値が変化するという特徴を持つ直接遷移型のバンド構造を持つ半導体材料であるため、他の層状半導体が対応できないエネルギー領域で使える光材料としても注目されている<sup>39, 43, 44)</sup>。

### 1.7.2 黒リンの結晶構造とバンド構造

黒リンはリンの同素体の一種である。黒リンは図 1-24 に示すような結晶構造をもつ。Y 方向を zigzag 方向、x 方向を armchair 方向と呼ぶ。図 1-26 にバンド構造を示す。直接遷移型のバンドギャップは  $0.3 \text{ eV}$  程度となっている。また結晶方位によって有効質量が変化する事が知られており、zigzag 方向の有効質量の方が、armchair 方向より大きいことが知られている。

またバンド構造はその膜厚に応じて直接遷移型のバンド構造を保ちながら変化することがと計算により示されている<sup>45, 46)</sup>。特にその大きさはバルクの  $0.3 \text{ eV}$  から一原子層の  $1.5 \text{ eV}$  程度にまで大きく変化することが実験および計算にもとづいて報告されている(図 1-26 参照)。

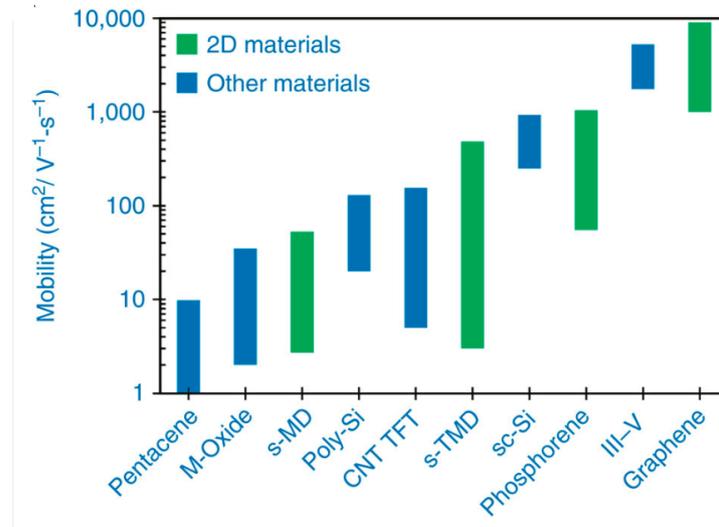


図 1-22 報告された各半導体材料のキャリア移動度。半導体の TMD を s-TMD、single crystal の Si を sc-Si、一原子層の黒リンを Phosphorene として表している。([47]より引用)

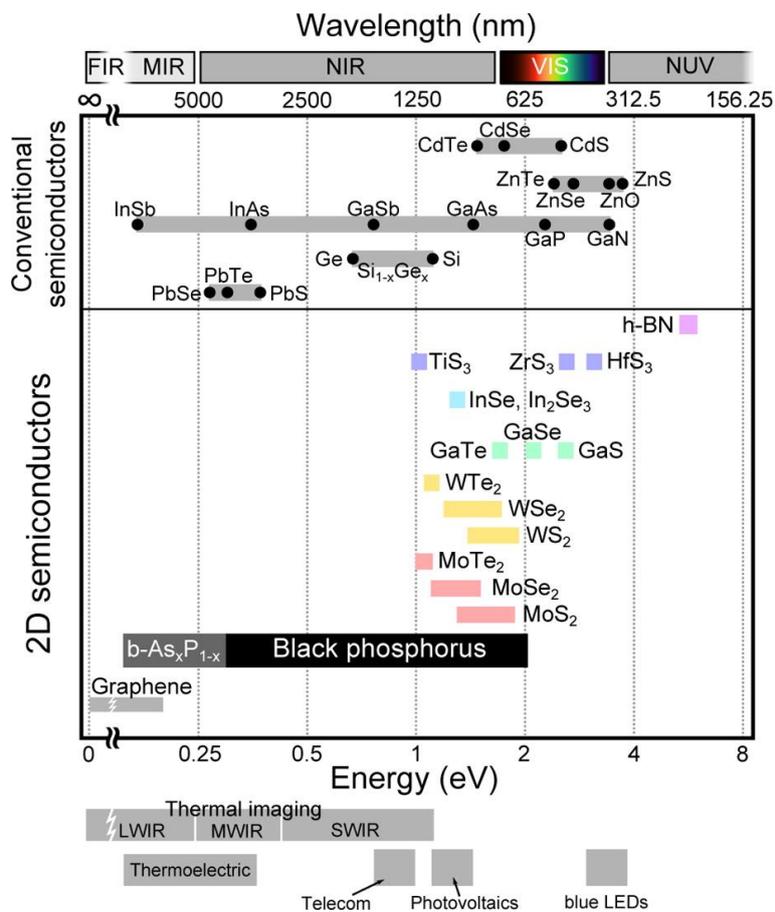


図 1-23 黒リンと層状半導体および従来半導体のバンドギャップの比較([44]より引用)

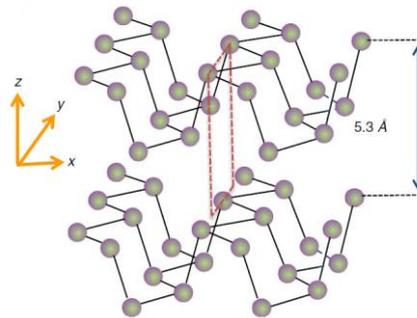


図 1-24 黒リンの結晶構造([45]より引用)

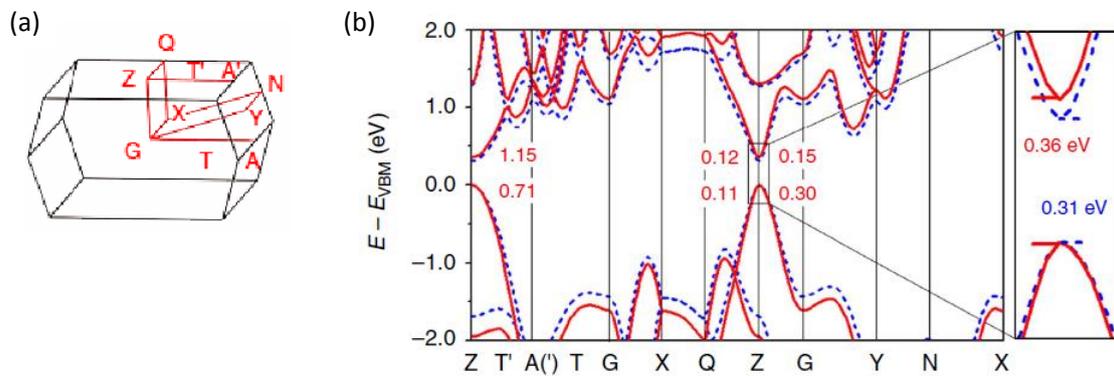


図 1-25 黒リン bulk 結晶の(a)第 1 Brllouin ゾーンと(b)バンド構造の計算結果。(b)の左図の数値は有効質量、(b)右の値はバンドギャップ。Solid line は HSE06 functional による計算。Dash line は mBJ potential によるもの ([48]より引用)

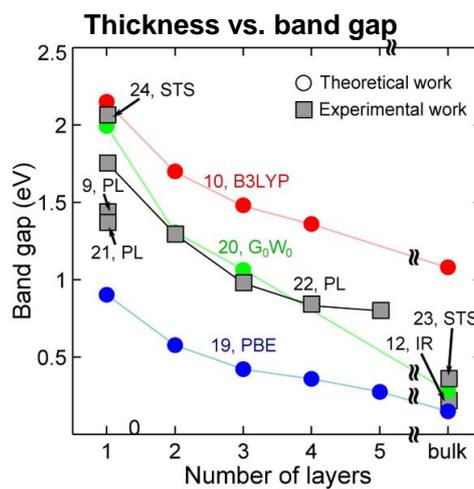


図 1-26 黒リンの膜厚に対するバンドギャップの変化([44]より引用)

### 1.7.3 大気中での安定性

黒リンは直接遷移型のバンド構造を持ち、高いキャリア移動度を示すことから光・電子機能材料として期待されているが、空气中で劣化してしまう欠点を持つ<sup>49,50)</sup>。これは黒リン表面の電子対に酸素が化学吸着しやすいため<sup>51-53)</sup>表面が酸化しやすく、表面ラフネスの増大や表面のキャリア移動度の低下などが生じるによる(図 1-27)。

10nm 程度の厚さでは  $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度を持つ FET が報告されているが、原子数層ではこのような高い移動度のトランジスタの実現が難しい、という問題がある<sup>39)</sup>。

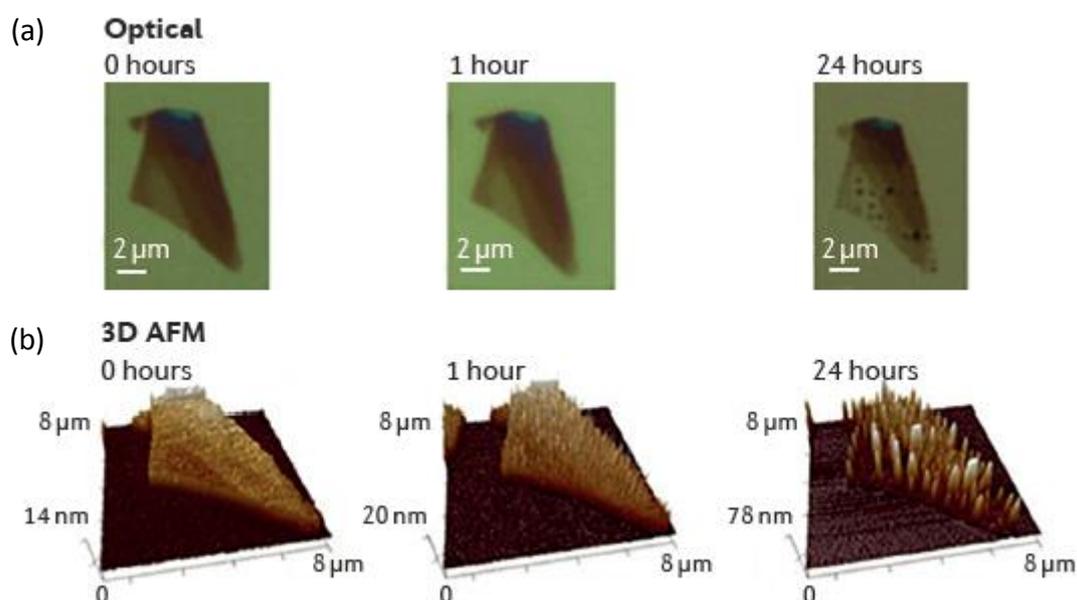


図 1-27 空气中の黒リン薄片の変化(a)顕微鏡の画像(b)原子力間顕微鏡による測定結果

## 1.8 FeSe 単層膜と電気化学エッチング

FeSe は単純な層状構造を持つ遷移金属カルコゲナイドである。最大 50 K の超伝導転移温度を持つ鉄系超伝導体の中で最も単純な組成を持つ物質であるが、鉄系超伝導体に共通の超伝導発現機構を持つとされ、超伝導転移温度 8K を示す<sup>54-56)</sup>。最近 FeSe の単原子層を STO 基板上に作成することで 100 K を超える超伝導転移温度が報告された。また、キャリアドーピングなどのさまざまな手法により転移温度が 8 K から 40 K 近くまで上昇することがほぼ確実と見られている<sup>57-59)</sup>。

しかしながら FeSe 材料は空气中で不安定であり、単原子層 FeSe 薄膜に対して、輸送特性測定などが難しい問題があった。1.6 節で述べたように、EDLT のチャンネル材料と電解液の間に過電圧をかけると電気化学反応が起きることがある。FeSe では同様の電気化学反応によって FeSe が表面から徐々に電解液へ溶け、厚みが減少していく電気化学エッチングが起きることが報告された。さらに、この電気化学エッチングによって単原子層 FeSe 薄膜

を実現したという報告がされた<sup>60)</sup>。この先行研究では、EDLT を用いて電気化学エッチングをすることにより原子層レベルで FeSe 薄膜の膜厚制御に成功し(図 1-28)、超伝導転移温度の詳細な膜厚依存性を得た(図 1-29)。これは化学的に不安定な FeSe 薄膜に対して常にイオン液体で保護しつつ空気に晒さずに加工したことで超伝導転移の観測が実現した例である。

酸化物においても 1.6 節で述べた酸化亜鉛と電解液の界面で電気化学反応が起きるとき、表面から数百 nm のスケールでエッチングがおき、ついにはチャンネルが消失することが知られている。同様のことが有機物においても起きる。例えば、ルブレンをチャンネルとした電気二重層トランジスタでは負の過剰なゲート電圧において表面で酸化反応が起き、ルブレンを溶けてしまうことが知られている。したがって酸化物、カルコゲナイト、有機物と物質の素性を問わず、電気化学エッチングは一般的に起きる現象と考えられる。

1.6 節で述べたように、ゲートを印加する温度によって、電気化学反応が起きる電圧領域と静電的キャリアドーピングが起きる電圧領域は変化する。特に、電気化学反応が起きるぎりぎりの低温で電気化学エッチングを行えばエッチングの速度は非常に小さくなり、1 原子層単位のエッチングを時間によってコントロールすることが可能になる。このような手法によって原子数層の物質を作るために、出発の時点で数十 nm (100 原子層程度)の厚さの物質を数時間 (200-300 分) かけてエッチングして完全に溶かすことができれば、数分で 1 原子層がエッチングできることになる。FeSe では実際にチャンネルとゲートの間にながれる漏れ電流 (ファラデー電流) をモニタすることで電気化学反応の進み具合を評価し、実際に原子層スケールでの厚さとゲート電圧によるチャンネルの物性制御を実現した。この手法はここで述べたように FeSe にとどまらず広い物質系に拡張可能であり、電気二重層トランジスタと組み合わせることで様々な展開を可能にすると考えられる。

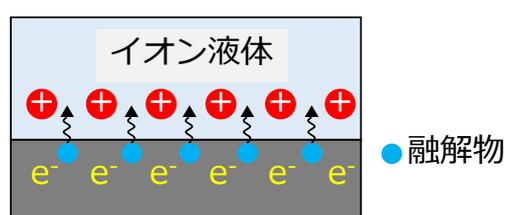


図 1-28 電気化学エッチング概念図

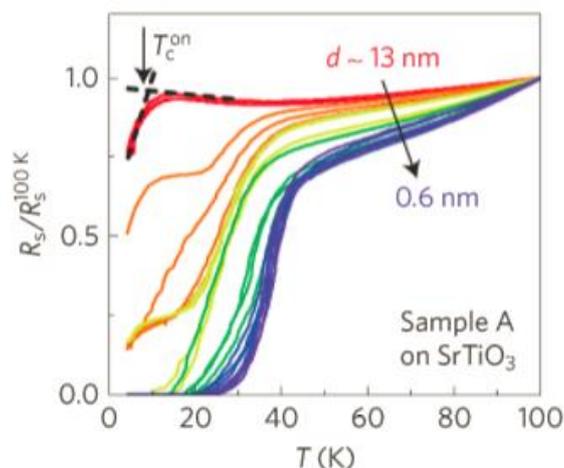


図 1-29 電気化学エッチングによる単原子 FeSe 膜の実現([60]より引用)

## 1.9 本研究の目的

スイッチングデバイスとしての電気二重層トランジスタを FET と比較したとき、第一の違いは FET の「ゲート電圧」に対応するのが電気二重層トランジスタでは半導体・電解液界面近くの電気化学ポテンシャルであり、ゲート電極に印加した電圧とは異なるという点である。ゲート電極へ電圧を印加すると電解液中のイオンが移動し、電解液中の局所的な電気化学ポテンシャルが徐々に変化する。十分に長い時間が経過すればゲート電圧と電気化学ポテンシャルはおおよそ比例すると考えて良いから「トランジスタ動作」をしているように見えるが、高速のスイッチングを目指す場合はイオン種による違いやゲート電極の形状、場所などがスイッチング特性に大きく効いてくると考えられる。本章で見てきたように有機半導体を用いたスイッチングデバイスでは 1kHz のデバイス動作が報告されているものの、FET では起きない奇妙なスイッチング特性が報告されている。また、低温にするとイオンの動きが凍結し、デバイス動作が起きなくなる。一方、酸化物半導体、無機半導体では固体電解質を使うことで、FET と同じ半導体プロセスを用いたデバイス開発が行われ報告されてきた。これらのデバイスも電気二重層トランジスタである以上、固体電解質中でのイオンの振る舞いを知ることと、デバイス形状を最適化することがスイッチング特性の改善には必須である。しかし、従来の固体電解質を用いた電気二重層トランジスタの研究にはこのような観点が欠けていた。

電気二重層トランジスタと FET の第二の違いは、デバイス破壊の仕方にある。FET はゲート絶縁膜が絶縁破壊すると膜中に欠陥が生じるなど物理・化学的な変化がおき、絶縁層として働かなくなる。それに対し、電気二重層トランジスタは数 V 程度のわずかな過電圧によって電解液と半導体界面で電気化学反応が起き、ファラデー電流が流れるようになる。こ

の時、半導体表面が化学反応で破壊されると、有機半導体や SrTiO<sub>3</sub> のように表面が金属化する、あるいは絶縁体化するなどの恒久的な変化が起き、デバイスとして使えない状態になる。一方、FeSe や ZnO などでは化学反応により表面で電気化学エッチングが起きるものの、エッチング後の新しい表面も半導体としての性質を持ち続けるため、電気二重層トランジスタとしての動作が可能である。また、イオン液体 DEME-TFSI を電解液としたデバイスについては温度とゲート電圧による動作モードの変化が詳細に調べられており、一定のゲート電圧では温度の下降とともに電気化学反応→電気二重層トランジスタ動作→イオン凍結という変化が起きる動作モードの相図が得られている。電気化学反応が起きる限界付近の低温や電気二重層トランジスタの動作する限界付近の低温では原子1層ずつに近い非常に遅い(制御性の高い)エッチングや高密度キャリアの蓄積が可能である。そのため特に原子1層ずつのエッチングを半導体の物性制御にうまく生かすことができれば、新しい機能性をもつ電気二重層トランジスタが加速すると考えた。

このような背景に立ち、本研究では2つの目的を置いた。一つは高速な動作が可能な電気二重層デバイスを固体電解質を用いて開発することである。もう一つは、電気化学エッチングと電気二重層トランジスタを組み合わせることで物性を制御することで新しい機能性デバイスを開発することである。

電気二重層トランジスタの動作機構をよく理解するため、まず第一に電解液の中のカチオンやアニオンが変化したときにデバイスの特性がどのように変化するかを調べる必要がある。そこで、もっともデバイス特性の良くわかっている電気二重層トランジスタである SrTiO<sub>3</sub> (STO) 単結晶表面をチャンネルとする電気二重層トランジスタについて、さまざまな有機電解液とイオン液体を用いて電気二重層トランジスタを作製した。電解液としては PEO に KClO<sub>4</sub>, CsClO<sub>4</sub> を溶かしたもの、およびイミダゾリウム系、四級アミン系のカチオンを含む様々なイオン液体を用いた。これらのデバイスについてゲート電圧を変えながら室温～極低温の抵抗測定やホール測定などの輸送特性を評価することで、キャリア濃度と移動度の関係をしらべ、電解液によって SrTiO<sub>3</sub> チャンネルの伝導機構がどのように影響を受けるかをしらべた。続いて、全固体電気二重層トランジスタとして、STO にセラミックスのリチウムイオン伝導体である a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を積層させた薄膜トランジスタの構造を持つ電気二重層トランジスタの開発に着手した。室温～低温輸送特性からキャリアの蓄積機構やデバイス破壊機構を調べるとともに、ゲートの形状をさまざまに変えながら室温のスイッチング特性を調べた。その結果、良好なトランジスタ動作や、微細加工によるチャンネル長の減少に伴うスイッチング動作の向上が観測された。

電気化学エッチングを用いた新しいデバイス開発は、黒リンという層状半導体をターゲットとした。黒リンは非常に高い移動度が報告されているにも関わらず、化学的に不安定なために界面が容易に劣化してしまうため、界面へのキャリア蓄積を行う FET としての性能は低かった。また、バンドギャップが小さいために室温での On/Off 比は小さくなると

考えられてきた。一方、バンド計算や光電子分光などの真空中の測定では1～5原子層にまで薄層化することでバンドギャップが0.3 eV から2 eV にまで劇的に向上し、室温動作の半導体デバイスとして十分な特性を持つようになると考えられている。そこで、この物質に電気化学エッチングを行うことで黒リンの膜厚を制御し、数原子層の厚さにまで加工することにした。その結果、トランジスタ動作を検証し、たしかにデバイス特性が向上することを初めて示すことができた。さらに、バンドギャップの大きさをデバイス特性から直接得ることができ、膜厚変化によるバンドギャップの変調を初めて示した。

本論文の構成は以下の通りである。第1章では序論として今までの電気二重層トランジスタの研究を紹介し、研究の目的を述べた。第2章では本研究で用いたデバイス作製技術および材料評価技術や電気測定技術について説明する。第3章では電解液を様々に変えたときの電気二重層トランジスタのスイッチング特性、およびチャネルの移動度など物性がどのように変化するかについて述べる。半導体チャネルとしてはSrTiO<sub>3</sub> 単結晶表面を用い、カチオン、およびアニオンによって半導体のキャリア散乱の機構がどのように変化するかを詳しく調べた結果について述べる。第4章では固体電解質薄膜を用いた電気二重層トランジスタについて、チャネルの移動度などの半導体物性とスイッチング特性を中心に述べる。とくに、デバイスの形状を変化させたときのスイッチング特性について、従来のFET のモデルでは説明できない異常が現れることについて詳しく述べる。第5章では、黒リンをチャネルとした電気二重層トランジスタでの、厚さ変化によるバンドギャップ制御を行った研究について述べる。大きさ数十 $\mu\text{m}$ の単結晶剥片をチャネルとして用いた電気二重層トランジスタの作製手法について述べたあと、この構造に過電圧を印加することで起きる電気化学エッチングの制御について述べる。その後、様々なソース・ドレイン電極を用いた場合のトランジスタ動作について述べ、デバイス特性から算出したバンドギャップの厚さ依存性について議論する。最後に第6章で、本研究で得られた結果をまとめ、今後の展望を述べる。

## 第2章 実験方法

この章では本研究で用いた実験技術、および研究機器について概説する。使用した主要な技術は微細加工技術、薄膜作製技術、デバイス評価技術である。微細加工技術として、微細パターンを作製する光・電子線リソグラフィを使用した。薄膜作製技術としては、固体電解質の製膜にスパッタ法を、電極薄膜の作製に EB 蒸着法を用いた。また、薄膜のパターニングのためにアルゴンミリングを使用した。デバイス評価技術としては、材料評価のために原子力間顕微鏡 (AFM) と X 線解析を用いた。またデバイスの輸送特性の評価には直流または低周波数のロックインアンプを用いた 4 端子抵抗測定、ホール抵抗測定を行った。これらの測定は低温・強磁場下、または低温、高真空下で行った。また、電気化学界面の評価のために電気化学インピーダンス測定を行った。

### 2.1 リソグラフィ技術

リソグラフィとはマスクに描かれたパターンを光や電子線を用いて半導体表面に転写する技術である。リソグラフィの中で、光を用いるものをフォトリソグラフィ、電子線を用いるものを電子線リソグラフィ (Electron Beam Lithography, EBL) と呼ぶ。フォトリソグラフィは接触型のマスクを用いて大面積のパターンを短時間の露光で作製可能であるが、光の波長によって分解能が決まるため可視光では  $1\ \mu\text{m}$  程度の線幅が限界である。一方、EBL で用いる電子は波長が  $1\ \text{nm}$  以下であり、現在の EBL 装置では一般的なもので  $15\ \text{nm}$  程度の線幅の描画が可能である。本項では光と EB のそれぞれのリソグラフィの手法を説明する。

#### 2.1.1 フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィではフォトレジストと呼ばれる感光材に紫外線を照射してパターンを焼き付ける。本研究では、ソース・ドレイン電極のパターン作製および電解液と半導体を分けるセパレータ作製のためにフォトリソグラフィを用いた。以下に本研究で行ったフォトリソグラフィの工程を示す。

まず、半導体表面にフォトレジストを塗布し、 $3000\ \text{rpm}$  で  $30$  秒スピコートする。その後、レジストと半導体を密着させるためにレジストに含まれる有機溶媒を温度  $80^\circ\text{C}$   $15$  分加熱することで蒸発させる。次に、ガラス基板上のクロムメッキ膜にパターンを描いたガラスマスクを用い、図 2-2 のようにマスク越しに水銀灯の光を  $30$  秒程度照射する (レジストの状態によって照射時間は  $10$  秒程度変化する)。その後、現像液に  $30$  秒漬けて不必要なフォトレジストを除去。レジストは純水に  $30$  秒、二回浸漬し、余分な現像液を除去したうえで乾燥窒素を  $10$  秒程度ブローして乾燥した。

今回用いたフォトレジストは Microposit S1813G であり、水銀の g 線によって露光した部分がアルカリに可溶になるポジのフォトレジストである。また、現像液は Microposit

CD-26 という水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液を主としたものである。フォトレジストの性能としては最小で  $1\ \mu\text{m}$  のパターンまで切れるが、アライナの倍率がそれほど大きくないと、位置合わせの最後に数  $\mu\text{m}$  のずれが生じるので、実際に使用したフォトマスクの最小配線幅は  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$  である。

なお、同じ g 線用のフォトレジストでも、図 2-3 に示すように露光した部分だけが溶けるネガタイプのレジストも存在する。特にマイクロマシーニングの分野では厚いレジストが必要になるため、Microposit SU-8 のように光によって架橋反応が起きて硬化・不溶化するエポキシ樹脂が使われる。こうした樹脂は現像に水を必要としないため水と反応しやすい半導体材料を使いたいときは有用だが、架橋反応によって化学的に安定な構造を作るために剥離がしにくく、配線を作るためのフォトレジストとしては使いにくい。

ソース・ドレイン電極パターン作製時には、このネガのフォトレジストの上から金属電極を蒸着した。蒸着後、図 2-4 に示すようにアセトンでレジストを余分な金属部分ごと除去し、電極パターンを作製した。超音波洗浄機にかけることで高速に金属を除去した。また、リフトオフではアセトン、エタノール中で数分ずつ繰り返し超音波洗浄機にかけ、乾燥させることで金属のカスなどのごみが表面に付着するのを防ぎきれいなチャンネル表面を維持した。

電気二重層トランジスタを作るときには半導体表面のうちチャンネルになる部分だけを残して、残りの部分は電解液（イオン液体）に触れないように何らかの物質で覆う必要がある。一般的にはフォトリソグラフィにより  $\text{SiO}_2$  のような不活性な物質の薄膜をパターンニングすることが多い。本研究では、フォトレジストを  $200^\circ\text{C}$  で 30 分ほど処理することで架橋し、耐薬品性を増すハードベークを行った。その結果、パターンニング後のフォトレジストを、そのまま電解液に対するセパレータ層として用いることが可能になった。

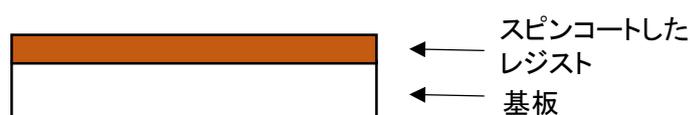


図 2-1 基板上へフォトレジストをスピコートする

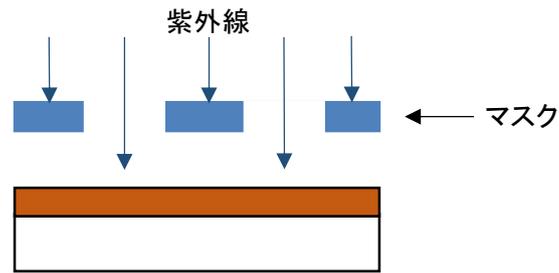


図 2-2 レジストの感光

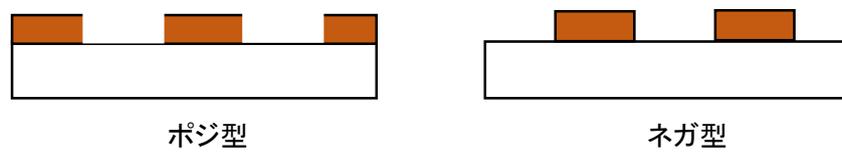


図 2-3 ポジ型とネガ型

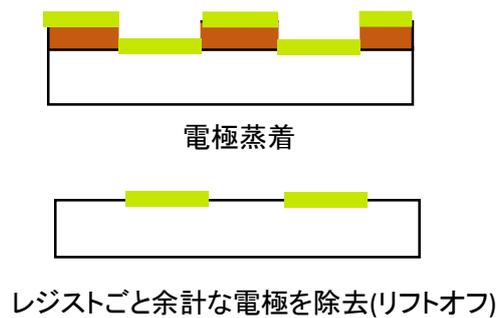


図 2-4 リフトオフ

### 2.1.2 電子線リソグラフィ

半導体単結晶ウェハを用いたデバイス作製では複数のパターンを位置合わせするアライナの精度と、光の波長によって決まる最小線幅によりパターンの精細さが決まる。本研究で使用したパターンは数十 $\mu\text{m}$ 以上の線幅、パターン幅であり、フォトリソグラフィで問題なくパターンを作製できた。

一方、黒リンのような単結晶の剥片の場合、スコッチテープ法で作った原子数層、あるいは原子スケールで厚さが一定になった剥片の大きさは、多くは  $10\mu\text{m}$  以下である。このような小さな剥片に四端子やホール測定が可能な六端子の電極をフォトリソグラフィで作ろうとしても、そもそも剥片の位置に電極を合わせる（アライン）させることが裸眼では非常に困難である。

このような困難を解決するのが電子線リソグラフィ(EBL)である。図 2-5 に示したように、EBL 装置は電子線を発生する電子銃と電子線を収束させる電子レンズ、電子検出器などからなり、基本的な装置のつくりは走査型電子顕微鏡と同じである。ブランキング電極により必要に応じて電子線の照射を停止でき、偏向器によって電子線の照射位置を制御できる。電子線を用いるため高真空が必要であり、装置は全体がターボ分子ポンプやイオンポンプによって真空引きされた真空チャンバー内に置かれている。

走査型電子顕微鏡では電子線を走査しながら二次電子を検出することで表面の凹凸のコントラストを得る、ディスプレイ上に散乱電子強度を表示すると二次元的に試料の画像として可視化できる。EBL でも同様に試料の表面を見ることができ、 $1\ \mu\text{m}$  以下の光学顕微鏡では達成しえない解像度の画像を得ることができる。

本研究の EBL では図 2-5(b) に示すように有機ポリマーである PMMA をレジストとして用いた。PMMA に電子線を照射すると、高いエネルギーを持った電子によって PMMA の分子が切断され、有機溶媒に可溶になる。したがって、図に示すようにブランキング電極によって電子線を ON/OFF しながら偏向器によって電子線の位置を精密に制御することでパターン作製が可能になる。その後、試料を空気中に取り出しメチルイソブチルケトン(MIBK)とイソプロパノール(IPA)を混合した現像液に漬けて現像するとデバイス加工用のマスクを得ることができる。EBL の線幅は、電子線のスポット径だけではなく、散乱電子によって必要のない部分まで過剰露光することでも太くなってしまう。また、絶縁性の基板にパターンニングするときは照射した電子が表面に蓄積するチャージアップが起きる。そこで絶縁性の基板を用いる場合は、Espacer という導電性のコートを表面に塗ることでチャージアップを防ぎ、微細なパターン作製を行った。

本研究では共用機器である日本電子の JEOLJBX-5000 を使った。この装置は 20 年ほど前に設置されたが、最小で  $50\ \text{nm}$  程度の線幅の作製実績がある。本研究ではそれほど線幅を細くする必要はなく、むしろ電極面積を広くとる必要があるため、 $1\ \mu\text{m}$  程度の線幅で描画を行った。

本研究では主に  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶に黒リンを張り付けたものを試料とした。パターン作製に先立って、まず  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶基板に  $50\ \mu\text{m}$  間隔の格子点に一辺  $5\ \mu\text{m}$  の正方形のパターンを描画し、Au/Ti 電極を蒸着してマーカーとした。その後、黒リンをテープで剥離し、何回か剥離を繰り返して数十 nm の厚さの剥片にしたものを試料にテープで張り付け、テープをはがすことを何度か繰り返すことで、グリッドの中の適当な場所に小さな黒リン単結晶剥片が付着した状態を作った。黒リンの大きさは  $5\ \mu\text{m}$  から  $20\ \mu\text{m}$  程度で台形～長方形に近い形状のものを選んだ。続いてマーカーと黒リン試料が入るように光学顕微鏡で写真を撮り、試料形状に合わせて 4 端子、または 6 端子の電極が入るように電極

形状を AutoCAD を用いて設計した。試料の形状が毎回異なるため、電極形状は毎回、変更する必要があった。また、ワイヤボンディング用に  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  以上の大きさの電極パッドを各電極の先に付けた。なお、AutoCAD ではマーカー位置が原点（あるいはなんらかの設定座標点）になるように設計した。

黒リンの剥片付着直後に試料の劣化を防ぐために 試料に PMMA, Spacer を塗布した。その後、EBL 装置中でマーカーを検出し、AutoCAD で設計した電極パターンを描画した。なお、本装置では AutoCAD の dxf ファイルはそのままで描画できず、j01 ファイルという特殊な形式に変換する必要がある。また、j01 ファイルでは矩形や線などいくつかの特定の図形しか描画できず(dxf ファイルから変換できない)、パターンを作製する際には以前に電極パターンとして使ったファイルを元にして頂点位置を変更し、EBL で描画できないパターンにならないように注意する必要があった。

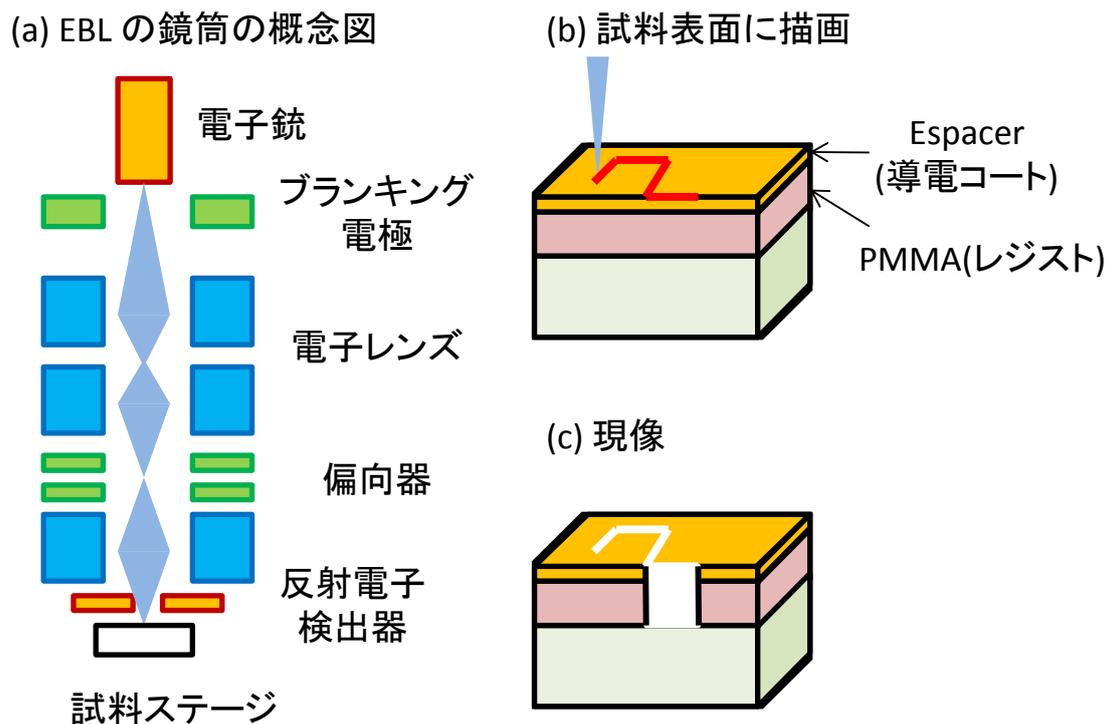


図 2-5 EBL 装置を用いた露光装置、および現像の概念図

### 2.1.3 製膜方法（スパッタ法）

本研究ではLiイオン伝導体の製膜にスパッタ法を用いた。本項ではスパッタの原理やチャンバーの構成について簡単に説明する。固体表面に高エネルギーの粒子を衝突させると、その固体表面の原子・分子が表面から外にはじき出される。この現象をスパッタリングという。スパッタ法とは、この現象を利用してターゲットに高速粒子を衝突させることでターゲットの原子・分子をたたき出し基板に付着させることで薄膜を作製する製膜法の事である。スパッタ法の特徴として、以下のようなものがあげられる。

- ・ フィラメント加熱による真空蒸着法では不可能な融点の高い材料でも蒸着が可能である。
- ・ スパッタリングによって叩き出される原子が10~30eV程度の高いエネルギーを持つため基板への付着力が強い。

真空蒸着法で蒸着源から出てくる原子のエネルギーは $k_B T$ 程度であり、 $T$ を融点~2000Kとすると $k_B T \sim 0.1$  eVとなる。スパッタ法では高エネルギー粒子による蒸着力の強さにより、濡れ性が弱く真空蒸着法では平坦に蒸着できないような材料でも平坦な薄膜が作製可能である。しかしその一方、そのエネルギーの高さから基板に欠陥を導入してしまうという欠点にもなる。

スパッタ法で使われるスパッタリング装置の概要図を図2-6に示す。真空チャンバーはターボ分子ポンプを用いて高真空に排気した上で、微量のアルゴンを導入する。外部電圧源から直流または高周波の高電圧をターゲット-基板(チャンバー)間に印加する。アルゴンが外部電圧によって加速し電離、これがプラズマ化すると、ターゲット表面にあたってスパッタリングを起こす。飛び出たターゲット原子が基板に付着することで製膜が行われる。今回は試料は室温で製膜し、アモルファスの薄膜を得た。

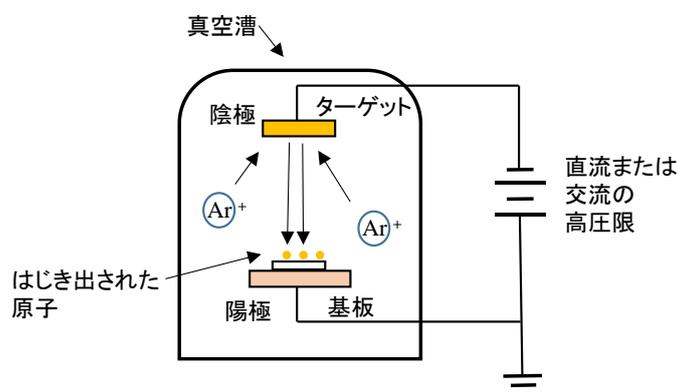


図 2-6 スパッタ装置概念図

## 2.2 電極作成

本研究では、金属電極および SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作る SrTiO<sub>3- $\delta$</sub>  電極を使用した。金属電極は EB 蒸着器により、SrTiO<sub>3- $\delta$</sub>  電極はアルゴンミリング法により作製した。以下にそれぞれについて解説する。

### 2.2.1 EB 蒸着による金属電極作成

EB 蒸着の EB とは Electron Beam を意味し、EB 蒸着法とは電子線によってターゲットを加熱・融解・蒸発させ基板に付着させ製膜する方法である。

ターゲットをアルミナやプラチナなどの高融点材料で出来たるつぼに入れ、るつぼを水冷しながら電子線でターゲットを加熱し蒸発させる。これによりるつぼが溶けてターゲットを汚染する事を抑えることが出来る。また抵抗加熱では不可能な高融点の材料でも蒸発させることが可能である。

EB 蒸着器は図 2-7 のような構造をもつ。蒸着の仕組みとしては以下のようなになる。まず、フィラメントにマイナスの高電圧(数 kV)を印加し、フィラメントから出た熱電子を加速する。飛び出た電子は磁場で偏向されるつぼ内のターゲットに衝突する。電子線をスキャンコイルなどを用いて掃引し、ターゲット全体を一様に加熱するように設計されている。蒸発したターゲット原子は、るつぼと対抗する位置に取り付けられた基板に付着し、製膜が進行する。チャンバー内には製膜時にリアルタイムで膜厚を測定できる水晶式膜厚計が取り付けられており、シャッターの開閉で製膜開始・終了し膜厚を制御する。

本研究で用いた EB 蒸着器にはロードロックが取り付けられている。基板を出し入れする際に大気解放する空間をロードロックのみに限定することで、メインチャンバーでは 10<sup>-6</sup>Pa~10<sup>-7</sup>Pa の高真空を実現している。これにより品質の良い電極作製が実現できる。また用いた EB 蒸着器は、複数のるつぼをチャンバー内に装着でき、るつぼを insitu で切り替え多層膜の製膜が出来るようになっている。この機能を用いて Au/Ti 電極や Pt/Ti 電極を作製した。

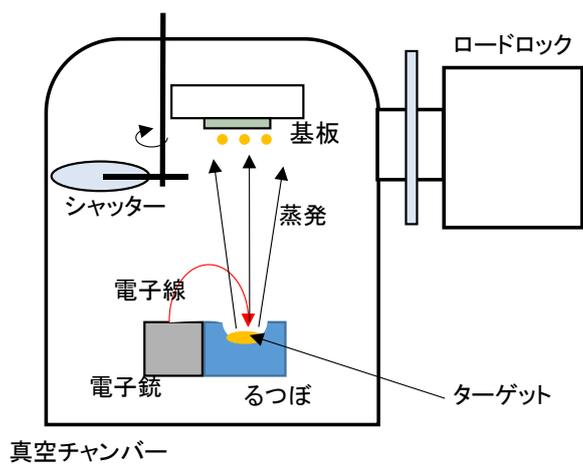


図 2-7 EB 蒸着器構造図

### 2.2.2 アルゴンミリングによる SrTiO<sub>3-δ</sub> の作製

SrTiO<sub>3</sub>を金属化させる方法としてアルゴンミリングがある<sup>61)</sup>。これは加速させたアルゴンイオンをSTOに衝突させ、STOの構成原子の酸素原子を叩き出し、STOに酸素欠陥を導入することで金属化させる方法である。アルゴンミリング装置はアルゴンイオン発生部、イオン加速部分、およびサンプルをセットする部分の三つの部分から構成される。アルゴンイオンビームの照射によってサンプルが加熱しレジストが固化などの劣化を起こさぬようサンプル部分は常に水冷される仕組みとなっている。

本研究ではイオンビーム加速電圧 500 V、イオン電流密度 1mA/cm<sup>2</sup>、イオンビーム照射時間 30min の条件で、イオンミリングを行った。触針式段差計を用いてミリングによって削られた深さを測定したところ、100nm 程度である事がわかった。抵抗値としては 5kΩ 程度の値になっており、予備実験として室温から 2K までの温度領域で抵抗測定を行ったところ金属伝導を示す事が確かめられた。

本研究でのアルゴンミリングは、独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設のイオンミリング装置を使用し行った。

## 2.3 原子力間顕微鏡

原子力間顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)は、微小な探針のついたカンチレバーを用いて測定表面試料をなぞり表面の凹凸を測定する装置である。試料を置くステージをピエゾ素子を用いて細かく動かすことで試料と探針との接触を制御する。AFM は探針と試料表面の原子間力や力学的相互作用を通して表面凹凸を測定する。このため試料は導電性、絶縁性などの電気特性や有機物、無機物に関わらず選択出来る。

探針が試料表面に近づくと試料表面原子との原子間斥力を受けてカンチレバーがたわむ。試料との原子間力、つまりたわみが一定になるように試料ステージの高さをフィードバック制御し凹凸を測定する。たわみの測定にはレーザー光を用いる。カンチレバー裏面にレーザー光を当て反射光が四分割光検出器の受光素子中心に入るように光軸系を合わせておく。カンチレバーのたわみを反射位置の変化から読み取る。また、AFM ではカンチレバーのたわみ変位のほかにねじれ変位を用いることで、試料表面の高さ変位の微分像(ディフレクション像)を得る事が出来る。微分像はたわみ変位を四分割光検出器において縦方向の反射光位置の変位として、ねじれ変位を横方向の反射光位置の変位として測定する事で得られる。表面凹凸高さの絶対値では無く、相対変位として測定する事で表面の全体的な傾きなどに影響されずに凹凸を感度よく見る事が出来る。

本研究で使用した AFM 装置では試料ステージを交換する事で、20μm×20μm から 2μm×2μm の微細な範囲での精度良い測定と、150μm×150μm の大きな範囲での測定が可能である。

## 2.4 デバイス測定

### 2.4.1 四端子測定・ホール測定

通常の二端子測定の抵抗測定では電極と半導体との接触抵抗を含まれた値を測定してしまうため、四端子測定を用いてシート抵抗を求めた。四端子測定とは、電流を流す電流端子とは別に電圧測定用の電極をチャンネル部分に取り付け、図 2-8 のように電圧  $V_{xx}$  を測定する事で抵抗を求める手法ある。電圧測定用の電極にはほとんど電流が流れないために接触抵抗を無視することが出来る。また、キャリア濃度および移動度を求めるためにホール測定によりホール係数を求めた。ホール測定とは、チャンネル部分に磁場を印加し、ローレンツ力によって生じる  $V_{xy}$  電圧を測定する事でキャリア濃度を求める方法である。

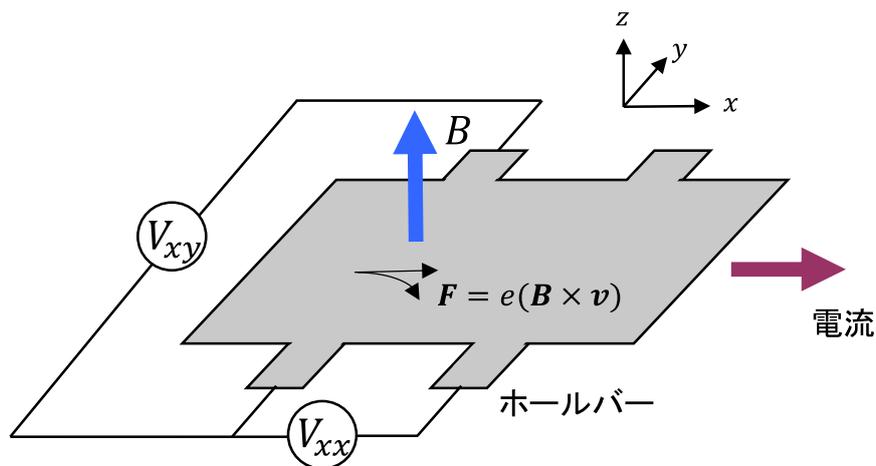


図 2-8 四端子およびホール測定

2.4.2 ロックイン測定

低温測定は、ロックインアンプを用いて行った。その原理を図 2-9 に図示す。入力信号から周波数 $\omega_p$ の信号のみを取り出したいとする。ロックインアンプでは入力信号に $\omega_p$ の周波数を持った正弦波を掛算する。その結果、入力信号 $V_{in}$

$$V_{in} = \sum_i V_i \sin \omega_i t = V_1 \sin \omega_1 t + V_2 \sin \omega_2 t + \dots + V_p \sin \omega_p t + \dots \quad (2.1)$$

に対して

$$\begin{aligned} V_{in} \times \sin \omega_p t &= \sum_i V_i \sin \omega_i t \sin \omega_p t \\ &= V_1 \sin \omega_1 t \sin \omega_p t + V_2 \sin \omega_2 t \sin \omega_p t + \dots + V_p \sin^2 \omega_p t + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

を得る。

この $V_{in} \times \sin \omega_p t$ を適当な時間だけ積分することで、帯域制限すると $V_p \sin^2 \omega_p t$ の項のみが有限の値を取り、ほかの項はゼロになる。これがおおまかにはロックインアンプの原理である。

このロックインアンプを三台用いる事でデバイス測定を行った。配線図を図 2-10 に示す。一台を電流測定用、一台を  $V_{xx}$  測定用、一台を  $V_{xy}$  測定用に用いた。ゲート電圧はロックインアンプの外部出力端子から取り出し、ソースドレイン電圧は 11Hz、 $V_d=0.1V$  としてロックインアンプのリファレンス電圧として取り出した。今回 11Hz が $\omega_p$ に対応する。

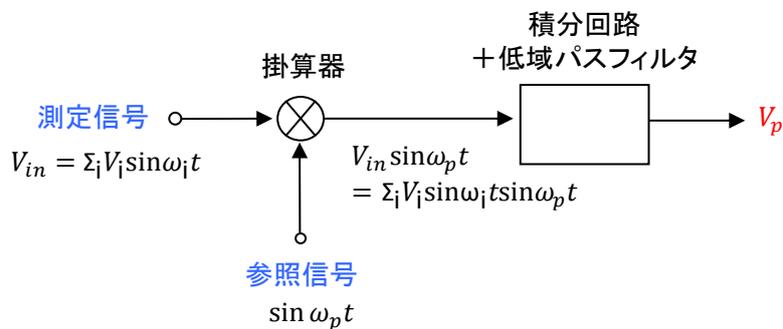


図 2-9 ロックインアンプの原理

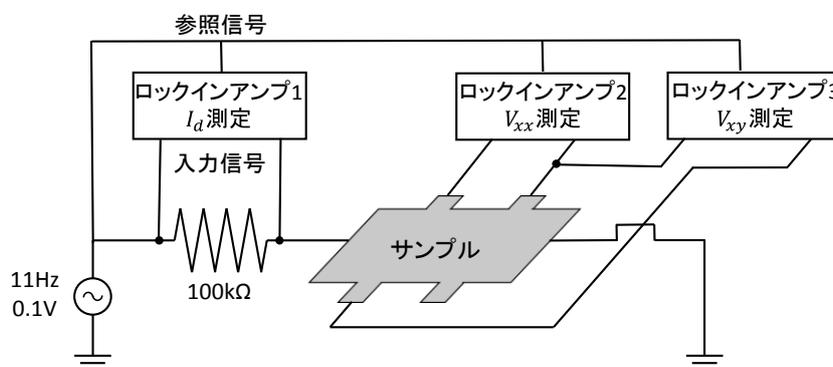


図 2-10 ロックイン測定回路図

## 2.4.3 インピーダンス測定

ホール測定やロックインアンプを用いた低温測定は電子伝導体である半導体の物性評価のためにおこなった。それに対し、電気二重層トランジスタのもう一つの構成要素である電解液・半導体界面はコンデンサとして働くため、直流測定ではその物性を評価することができない。このような、コンデンサ（電解液・半導体界面）とイオン導電体（電解液）が直列につながったような回路を評価するためには、ロックインアンプ測定を応用して交流電流に対する電圧の絶対値と位相差を両方とも測定するインピーダンス測定が有用である。

半導体とゲート電極の間に 1 mHz から 1 MHz 程度の広い周波数範囲で電流  $I = I_0 \sin \omega_p t$  を流し、被測定信号として  $V_{in}$  をとる。参照信号として電流と同じ位相を持った  $\sin \omega_p t$  とそこから  $90^\circ$  位相がずれた  $\cos \omega_p t$  を用いてロックインアンプに入力する。掛け算器を通した信号を積分すると、 $V_X$ ,  $V_Y$  の二つの値が出力される。測定信号  $V_{in}$  は

$V_{in} = V_X \sin \omega_p t + V_Y \cos \omega_p t =  V_0  \sin(\omega_p t + \delta)$	(2.3)
$V_0 = \sqrt{V_X^2 + V_Y^2}$	(2.4)
$\delta = \arctan \frac{V_X}{V_Y}$	(2.5)

次に、オームの法則から

$$V_{in} = |V_0| \sin(\omega_p t + \delta) = IZ = (I_0 \sin \omega_p t)Z \quad (2)$$

$V_{in}$ ,  $I$  の位相を両方  $90^\circ$  ずらしても上式の意味は変わらないから、 $\sin$  を  $\cos$  にして

$$V_{in} = |V_0| \cos(\omega_p t + L\delta) = (I_0 \cos \omega_p t)Z \quad (2)$$

ここで、複素変数表示をとる。 $\cos(\omega_p t)$  を  $\exp(i\omega_p t)$  に置き換え、 $I$ ,  $V$  はその実数部が現実の値であるとする。すると、インピーダンスの表記を大幅に簡略化でき、

$$V_{in} = |V_0| \exp i(\omega_p t + \delta) = IZ = (I_0 \exp i\omega_p t)Z \quad (2)$$

$$Z = \frac{V_{in}}{I} = \left| \frac{V_0}{I_0} \right| \exp(i\delta) \quad (2)$$

このようにインピーダンスを定義すると、抵抗  $R$  は位相が変化しないので  $Z = R$ 、コンデンサは  $I = C \frac{dV}{dt}$  の関係から、 $Z = \frac{1}{i\omega C}$  のように周波数依存性をもち複素数のインピーダンスを持つ受動素子として表せる。また、抵抗とコンデンサの直列回路のインピーダンスは  $Z = R + \frac{1}{i\omega C}$  のように表される。

本研究では Princeton Applied Research の電気化学測定システム VERSASTAT3 を用い、1mHz から 1MHz までのインピーダンス測定の結果から電気化学界面の評価を行った。また、データのフィッティングには付属の Zview というソフトウェアを用いた。

現実の電解液・半導体界面にはコンデンサだけでなく抵抗成分も存在し、電気二重層を表

すコンデンサと漏れ電流を表す抵抗の並列回路で近似される。また、電解液そのものも電解液のイオン伝導度を表す抵抗とゲート電極・半導体からなる平行平板コンデンサの並列回路と見なしたほうが良い近似となる。したがって、電解液と半導体、ゲート電極の界面は図 2-11 のような回路モデルで表されることになる。

このようにさまざまな要素の含まれる回路において、電気二重層容量  $C_{EDL}$  を取り出す、あるいは回路モデルそのものが正しいかを検証しようとするためにはインピーダンスの周波数依存性を測定し、回路モデルから得られるインピーダンスの周波数依存性と比較する必要がある。たとえば、図 2-12 に適当な回路定数の下でインピーダンスの絶対値と位相を広い周波数範囲で計算した結果を示す。

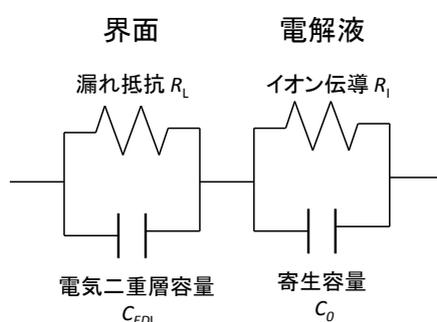


図 2-11 電解液・半導体界面の回路モデル

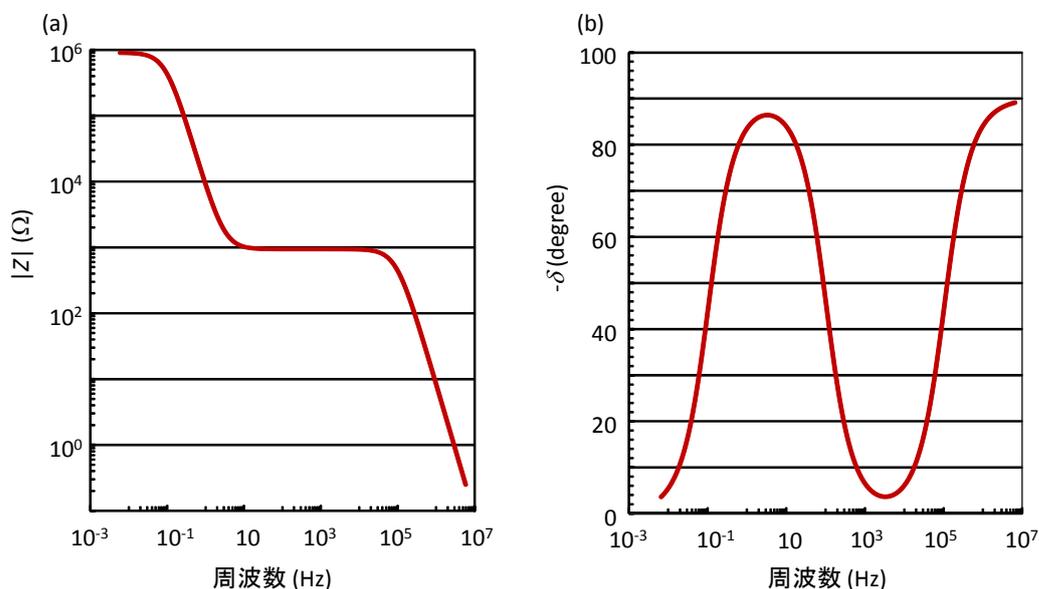


図 2-12 回路モデルに  $R_L=1\text{M}\Omega$   $C_{EDL}=10\mu\text{F}$   $R_I=1\text{k}\Omega$   $C_0=1\text{nF}$  を適用したときのインピーダンスの絶対値  $|Z|$  および位相差  $d$  の周波数依存性

インピーダンスの絶対値は十分に低い周波数と中間の周波数で平坦な周波数依存性を示し、それぞれ漏れ抵抗とイオン伝導の抵抗の値に対応する。一方、位相差は周波数に対して振動

する。これは、回路のインピーダンスに支配的な影響をもつ素子が漏れ抵抗、電気二重層容量、イオン伝導抵抗、寄生容量と変化するのに対応して  $0^\circ$ 、 $-90^\circ$ 、 $0^\circ$ 、 $-90^\circ$  と変化することを示している。このようにインピーダンスそのものの周波数依存性から等価回路の構成要素を評価することができる。

一方、インピーダンスの実部  $Z_{re}$  と虚部  $Z_{im}$  を横軸、縦軸にプロットしたナイキストプロットからは回路モデルを定性的に評価できる。図 2-13 に示すようにこの回路モデルは二つの大きさが異なる半円によって構成されるナイキストプロットになることがわかる。RC 並列回路一つあたり一つの半円を作るため、複数の RC 並列回路が直列にならんだ回路ではその数だけ半円が重なったようなかたちのナイキストプロットが得られる。それぞれの半円の最大値の周波数  $f$  は RC 並列回路の特性周波数 に相当し、 $2\pi f = 1/RC$  と表される。また、半円の半径  $Z_{re} (=Z_{im})$  は  $R/2$  に等しい。

なお、複数の並列回路の特性周波数が近い場合、複数の半円が近接して存在するために半円がひしゃげたようなプロットになることがある。界面の電気二重層容量や漏れ抵抗にある程度の分布がある場合にこのようなプロットが得られる。この場合、単純に RC 回路として扱っても  $R$ 、 $C$  は得られない。このような場合、コンデンサ  $C$  の代わりに constant phase element CPE という回路要素に置き換え、 $Z = (i\omega C)^{-n}$  ( $n=1$ : コンデンサ、ひしゃげた半円の場合は  $0 < n < 1$ ) とすることでフィッティングすることができる。また、拡散二重層が存在する場合はナイキストプロット上で  $45^\circ$  の傾きの直線として表されるワールブルグインピーダンス  $W$  を用いることで等価回路をフィッティングできることもある。

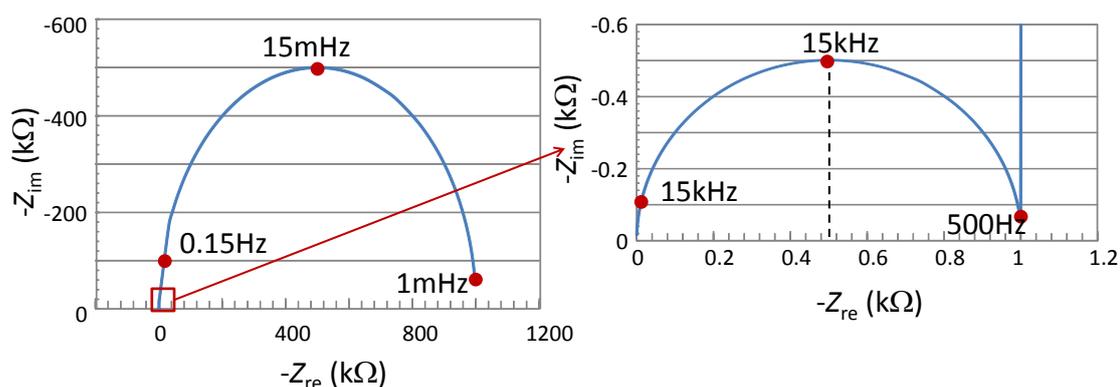


図 2-13 同じ回路モデルのナイキストプロット。界面に相当する周波数の小さい領域とイオン伝導に相当する周波数の大きい領域の半円をそれぞれみやすいようにプロットした。

## 2.5 低温測定

### 2.5.1 プローバを用いた低温測定

極低温が必要でない測定については、液体窒素をフローすることで低温を作り出すフロー式クライオスタットに二端子のプロローバが付属した東洋テクニカ TTPX を用いて行った。TTPX は液体ヘリウムを使えば 4 K, 液体窒素を使えば 77 K から、室温以上の高温まで広い温度変化が可能なプロローバである。また、測定中の試料の様子を窓から観察することも可能である。本研究ではプロローバとしての機能は使用せず、試料を乗せるステージに 44 pin の PLCC ソケットを乗せて単純なフロー式クライオスタットとして使用した。PLCC ソケットには 24 ピン分は配線し、24 芯のマンガニン線により外部と内部をつなぐ 24 ピンのコネクタに接続した。また、試料は 44pin PLCC 用のチップキャリアに試料を乗せ、アルミ線のワイヤボンディングや銀ペーストを用いた手配線によりチップキャリアの端子と試料を接続した。試料ステージの中には液体窒素または液体ヘリウムを流し、ヒーターによって温度調整することで一定の温度を保つ。今回は試料を導入後、1 晩程度、ターボ分子ポンプ（ポンプ部の圧力は  $10^{-5}$  mbar 以下）で引くことで水分や揮発性の有機分子などの不純物を電解液から取り除いた。電気化学反応や低温でのデバイス測定は 270 K から 230 K 程度で温度を一定にし、測定を行った。また、デバイス測定は Keithley 2450 ソースメータと Keithley 2182 ナノボルトメーターをパソコンから制御することで 2 チャンネルの半導体測定器として動作させて行った。

### 2.5.2 PPMS もしくは VTI を用いた極低温・強磁場測定

極低温の必要な測定では、液体ヘリウムの中に Nb-Ti の超伝導磁石を浸漬した構造をもつクライオスタットを用いた。Quantum Design 社の PPMS と Oxford Instruments 社のクライオスタットはともに 8 T まで磁場が印加できる。Oxford のクライオスタットに温度可変インサート (VTI) を組み合わせたものは 1.8 K から 300 K の間で 8 T まで垂直磁場が印加可能である。PPMS でもほぼ同じ温度・磁場領域の制御が可能である。どちらも高真空オプションはないため、数 mbar のヘリウム雰囲気に一晩おくことでプロローバの場合同様に水などによるデバイスへの影響を排除した。VTI, PPMS とともに 44pin の PLCC ソケットを用い、試料はプロローバも極低温測定共通で PLCC のチップキャリア上に作成することを可能にした。極低温の測定は原則としてロックインアンプを用いた高精度測定を行った。デバイスへのゲート印加は Agilent E5262A 半導体アナライザに Keithley 2182 ナノボルトメーターを組み合わせで行った。

## 第3章 様々な電解液を用いた SrTiO<sub>3</sub>電気二重層トランジスタ

SrTiO<sub>3</sub> は電気二重層トランジスタにより初めて電場誘起超伝導が報告された物質であり、いくつかの電解液を用いてそのデバイス特性や輸送特性が詳細に報告されている。また、低温では電子移動度は主にイオン化不純物散乱によって支配されているが、10 K 以下の極低温では量子常誘電性によって誘電率が非常に大きくなるためにイオン化不純物散乱が抑制され、10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs を超える酸化物半導体としては非常に高い移動度を持つ物質でもある。

研究背景の項で述べたように、電気二重層トランジスタは電界効果トランジスタと違って半導体、絶縁層（電気二重層）、ゲート電極のほかに「電解液」という構成要素が存在する。いままで電解液の違いによる電気二重層トランジスタの動作の違いは、融点による動作温度の違いや電気化学反応の起こりやすさといった観点からしか調べられてこなかった。本研究では全固体型電気二重層トランジスタを実現する前段階として、さまざまなカチオン、アニオンからなる電解液について SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層トランジスタの輸送特性を詳細に調べた。その結果、100 K 程度の低温、および 10 K 以下の極低温において、特に電解液のカチオンが半導体チャネルの輸送特性に大きな影響を与えることがわかった。本章ではこれらの結果について詳しく述べるとともに、既報の SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層トランジスタの研究との比較を行った。

### 3.1 デバイス作製

作製したデバイスの構造図を図 3-1 に示す。SrTiO<sub>3</sub>(001)基板(Shinkosha)をチャネルとしてトランジスタを作製した。電解液と STO の接触をチャンネル部分のみにするために、フォトレジストをハードベイクする事でセパレータを作製して、チャンネル部分と電極部分以外はセパレータで覆った形にした(図 3-2)。電極に SrTiO<sub>3-δ</sub>/Al を採用した。SrTiO<sub>3-δ</sub> はイオンミリング、Al 部分はワイヤボンダにより Al 線を SrTiO<sub>3-δ</sub> 電極に直接配線する事で作製した。Al 線が外れにくくするために Ag ペーストもしくはシリコンシーラントを用いて SrTiO<sub>3-δ</sub> との接触を補強した。ゲート電極は Pt 線 φ500μm、長さ 50~100cm のものをコイル状に巻き、電解液に着けるようにして配置した。ゲート電極とチャンネル、もしくはゲート電極と Al 線が接触しないように、ベムコットをゲート電極と STO 基板の間に挟んである。また、ゲート電極を覆うようにゲート電極の上にベムコットを配置した。これは表面張力を利用してゲート電極とベムコットの間に液ダマを作り、ゲート電極と電解液の接触面積を増やすためである。

なお前実験として SrTiO<sub>3-δ</sub> の特性評価を行った。まず、STO 基板全面をイオンミリングしたサンプルに対し、Al 線をワイヤボンダにより配線し、van der Pauw 法により室温から

2K までの低温までの電気伝導を測定した。この結果、SrTiO<sub>3-δ</sub> が 2K でも電気伝導を保つこと、および SrTiO<sub>3-δ</sub>/Al が 2K でも電極として動作する事が確かめられた。

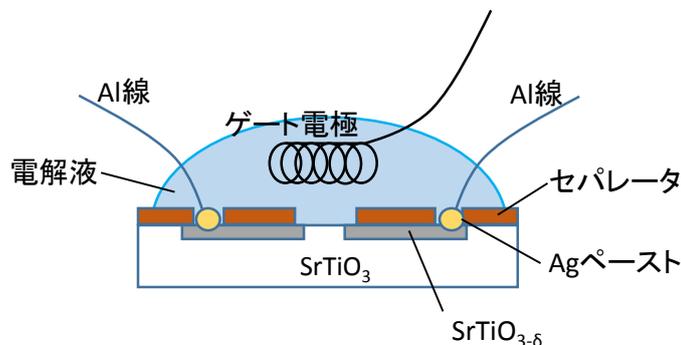


図 3-1 デバイス構造図

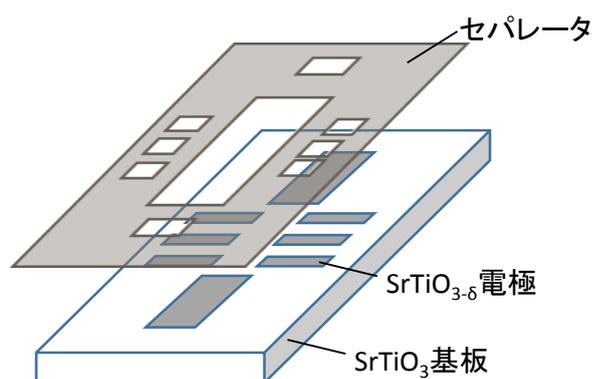


図 3-2 電極およびセパレータ図

### 3.2 使用した電解液

電解液として PEO 電解液と IL を使用した。これらの電解液の化学構造を図 3-3 に示す。電解質塩として CsClO<sub>4</sub> を 0.3mol/l の濃度で含む高分子電解質としてポリエチレンオキッド (PEO) を用いた。また研究室内で得られている KClO<sub>4</sub>/PEO の結果を比較として各結果で使用している<sup>4,34)</sup>。IL は無溶媒でカチオンとアニオンからなる室温で液体の相を示す塩である。本研究では、一般に使用されおり、市販されている IL を選択した。使用した電解質と測定時にゲート電圧を印加した温度を表 1 に示す。IL は、EMIM または DEME のカチオン、および DCA、BF<sub>4</sub>、または TFSI のアニオンで構成されるものを用いた。IL はその融点より低い温度で rubber 状態と呼ばれる過冷却相を示し、さらに温度を低下させると rubber 状態からガラス転移する。rubber 状態ではイオン伝導を示し、ガラス状態ではイオンは完全に凍結される。また、温度を下げることによって活性化エネルギー

ーを低下させ、電気化学反応を抑制して有効な電気化学的窓を大きくすることができる<sup>14)</sup>。すなわち、イオン伝導を保つような温度領域、ガラス転移点付近までデバイスを低温にすることで、印加できるゲート電圧の最大値を室温に比べ大きくすることができる。ILを用いたゲート印加は液体または rubber 状態で行った。DEME-TFSI を用いた STO-EDLT では、大きな漏れ電流のために 300K の液体状態ではトランジスタ動作をせず、測定できなかった。以下、電解液が液体状態でのゲート印加温度を「 $T_{\text{high}}$ 」、電解液が rubber 状態にあるゲート印加温度を「 $T_{\text{low}}$ 」と表す。

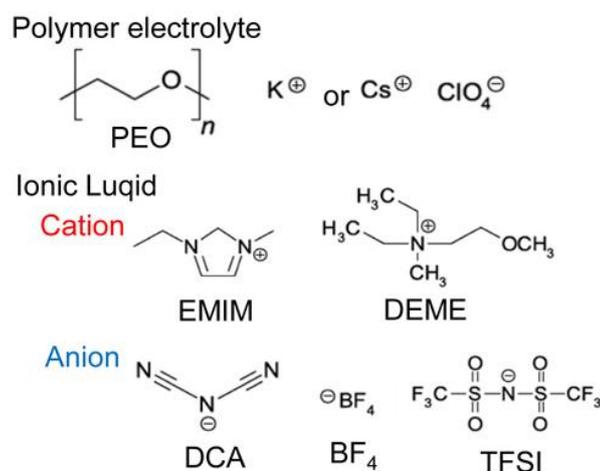


図 3-3 電解液の分子構造

Electrolyte	$T_{\text{high}}$ (liquid state)	$T_{\text{low}}$ (rubber state)
EMIM-DCA	300	240
EMIM-TFSI	300	—
DEME-TFSI	ND	230
DEME-BF <sub>4</sub>	300	—
PEO:CsClO <sub>4</sub>	320	—
PEO:KClO <sub>4</sub>	320	300

表 1 電解液とゲート電圧を印加した温度(単位: K)

ND: デバイスが動作しなかったため不定。

### 3.3 室温での動作特性

トランジスタのドレイン電流  $I_D$  とチャネルのコンダクタンスのゲート電圧  $V_G$  依存性を図 3-4 に示す。PEO:CsClO<sub>4</sub> は、液体状態の温度で測定し、EMIM-DCA は、液体状態および rubber 状態で測定した。すべての結果は、 $I_D$  およびコンダクタンスが  $V_G$  に伴って増加することを示した。これは典型的な n 型 FET のトランジスタ動作に対応する。

すべてのサンプルで過電圧化でのデバイス破壊が起こり、これ以降の測定は、液体状態の場合は 3V、rubber 状態の場合は 6V の、デバイス破壊が起こる電圧よりも低いゲート電圧にて行った。

### 3.4 低温測定

図 3-5 に、シート抵抗  $R_{sheet}$  の温度依存性を示す。EMIM-DCA と DEME-BF<sub>4</sub> を用いたデバイスに対して、ゲート電圧を印加した状態でデバイスを冷却した。ゲート電圧を印加してから 10 分以上待って冷却し、デバイスが平衡状態になったのちに測定を行った。EMIM-DCA を用いたデバイスは液体状態または rubber 状態でゲート電圧印加を行い、DEME-BF<sub>4</sub> を用いたデバイスでは液体状態でゲート印加を行った。ゲート電圧が低い場合、 $R_{sheet}$  は温度の低下とともに増加し、絶縁体的な挙動を示した。ある閾値よりも大きいゲート電圧の場合、 $R_{sheet}$  は温度の低下に伴って低下し、量子抵抗値  $h/e^2 = 25.8k\Omega$  を下回り金属伝導を示した表 1 中の電解液を用いたデバイスすべてにおいて同様の  $R_{sheet} - T$  曲線を示した。これは、液体または rubber 状態の電解液を用いた全てのデバイスで  $V_G$  の増加に伴って同様の金属 - 絶縁体転移の特性が現れたことを意味する。

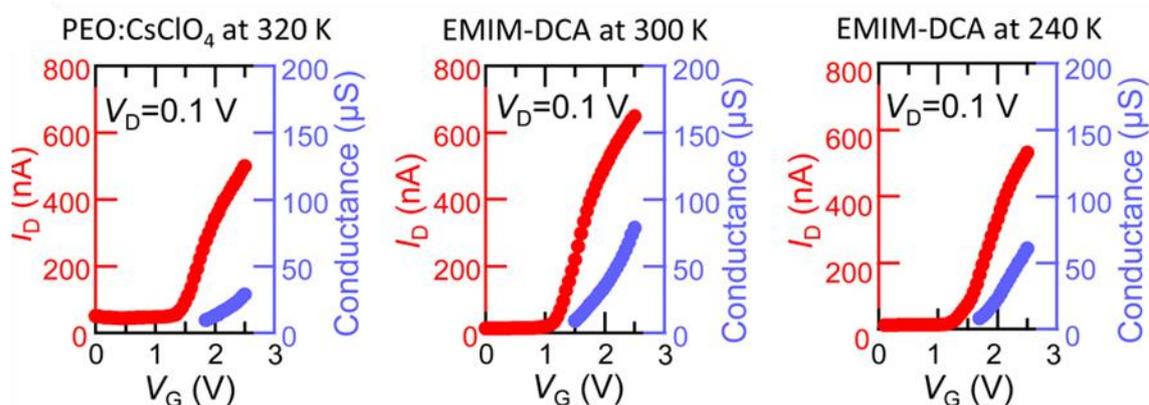


図 3-4 各電解液を用いた場合のトランジスタ特性

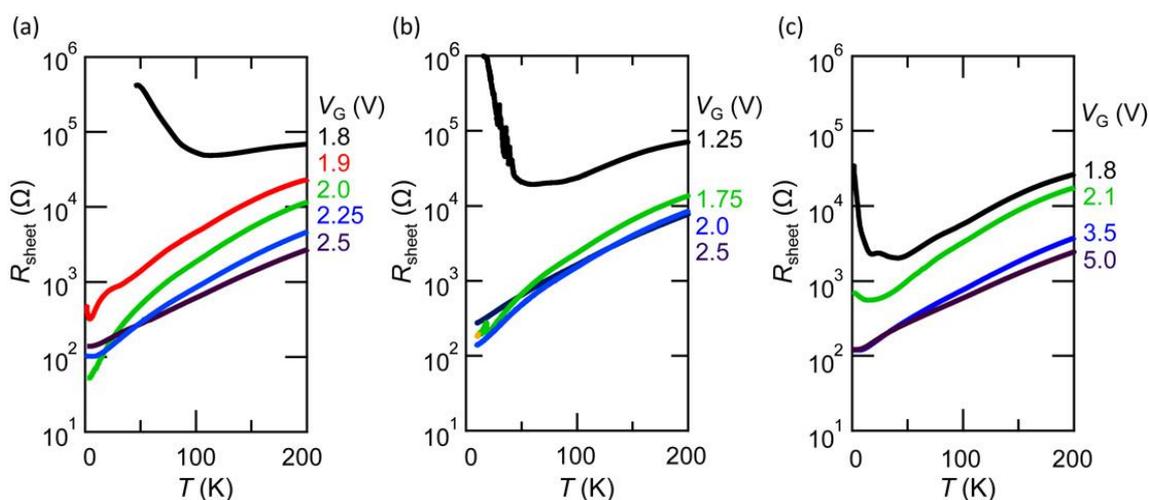


図 3-5 異なる電解液を用いた場合のシート抵抗の温度依存性 (a)EMIM-DCA、ゲート温度 300K (b)DEME-BF<sub>4</sub>、ゲート温度 300K (c)EMIM-DCA、ゲート温度 240K

各温度で $\pm 1$  Tの磁場を印加することでホール係数を求め、各デバイスでのシートキャリア濃度を求めた。図 3-6 は、液体および rubber 状態でゲートされた各デバイスの  $n_{\text{sheet}}$  の  $V_G$  依存性を示す。すべてのデバイスで  $n_{\text{sheet}}$  は  $V_G$  の増加とともに増加し、 $n_{\text{sheet}}$  のある閾値以上で絶縁体から金属への転移が起こった。 $n_{\text{sheet}}$  の閾値は液体状態と rubber 状態にかかわらず、すべてのデバイスでおよそ  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であった。金属絶縁体転移付近で、絶縁体的挙動を示した  $n_{\text{sheet}}$  の値は  $8.1 \times 10^{12} \sim 1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であり、金属伝導の場合は  $8.8 \times 10^{12} \sim 2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であった。液体状態の PEO : CsClO<sub>4</sub> を有するデバイスは、金属 - 絶縁体転移点において、 $V_G$  に対し  $n_{\text{sheet}}$  の単調増加を示さなかった。このデバイスは、 $V_G = 1.85 \text{ V}$ 、 $n_{\text{sheet}} = 8.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  で金属挙動を示したが、 $V_G = 1.7 \text{ V}$ 、 $n_{\text{sheet}} = 9.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  で絶縁挙動を示した。これは金属絶縁体転移を起こす  $n_{\text{sheet}}$  の閾値が、デバイスを冷却する際の界面におけるイオンの配置などの要因を受け、わずかに変化することを示している。液体状態と rubber 状態の両方の場合で、全ての電解質について、電気化学反応なしで達成可能な最大キャリア密度として  $1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の値が得られた。液体状態では以前の報告と同様に、3V 以上の過電圧を印加した際には、STO チャンネルの抵抗が  $V_G = 0 \text{ V}$  の OFF 状態でも数  $\text{k}\Omega$  ~ 数  $10 \text{ k}\Omega$  程度の小さな抵抗を持つようになった。これは酸素空孔の生成などの電気化学的反応が起こったと考えられる<sup>34)</sup>。一方、rubber 状態では、6V のゲート電圧によるデバイス破壊のあとドレイン電流が流れにくくなるというトランジスタ特性の変化が起こった。これは  $n_{\text{sheet}} > 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  に対応する強い電場においては、ゲート温度に関係なく、STO チャンネル上で電気化学反応が生じることを表している。なお、イオン液体では、電解質中の不純物により電位窓が変化することが知られている。そのため DEME-TFSI において、温度を 353K に設定し、ターボ分子ポンプで一日真空引きをすることでよく脱水を行ったが、同じゲート電圧でデバイス破壊が起こった。このことから得られた最大キャリア数の

値は電解液の不純物の影響でないと言える。

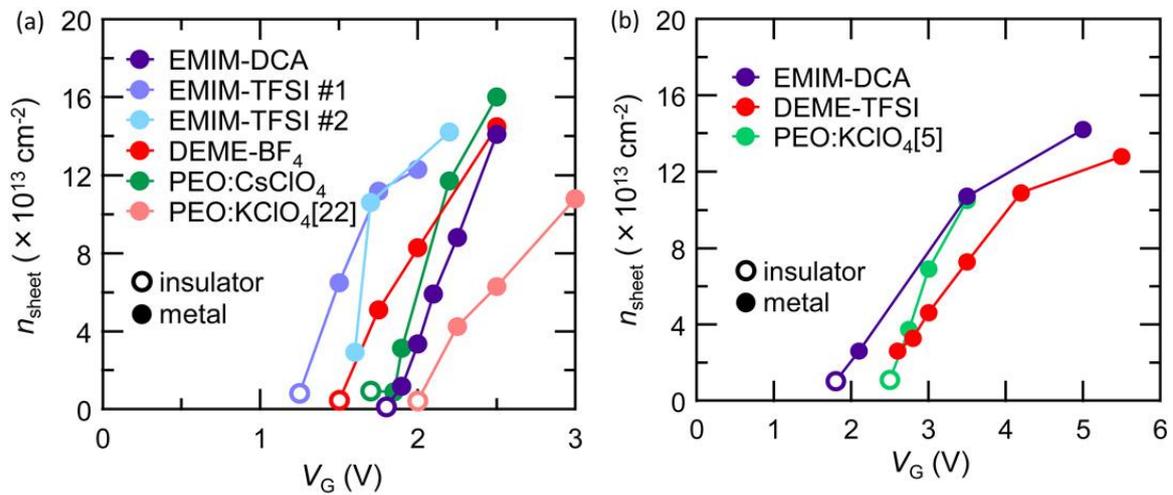


図 3-6 各電解液に対するキャリア濃度 (a)液体状態でゲート電圧を印加した結果 (b)rubber 状態でゲート電圧を印加した結果。ハッシュマーク#はサンプル番号を表す

### 3.5 低温ゲートの影響

EDLT の電子移動度は、電解液とゲート温度に依存し、100K と 2K で依存性が異なることがわかった。図 3-7 (a) と (b) に、それぞれの IL を用いた場合での 100K と 2K (or 10K) での電子移動度をキャリア密度の関数として示した。100 K での電子移動度は、デバイスに印加されたバイアスにかかわらずほぼ一定であった。2K での電子移動度は、すべてのデバイスについて  $n_{\text{sheet}}$  がおよそ  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  で極大値をとるベル型の依存性を有し、移動度の極大値が電解液に依存する結果が得られた。100 K では電子蓄積層の厚さはすべてのゲート電圧において表面上で 0.8 nm (1 または 2 原子層) 以下になる<sup>62)</sup>。したがって、電子は表面粗さや電解質中のイオンからのランダムに分布する電位によって強く散乱されると考えられる。一方、2K では量子常誘電性のため電子蓄積層の厚さは 25nm から 7nm の値をとる<sup>63)</sup>。ゲート電圧を増加させるとトーマスフェルミのスクリーニング長が減少するため移動度が上昇し、ゲート電圧をさらに増加させると電子蓄積層の厚さが減少するため、表面粗さおよびランダム電位による散乱を受け電子移動度が減少すると考えられる。

図 3-7 (c) は、100K での電子移動度  $\mu_{100\text{K}}$  の平均値と、2K(or10K)での電子移動度  $\mu_{2\text{K}}$  の極大値を示している。IL を用いたデバイスでは 100K での電子移動度は電解質に依存する。 $\mu_{100\text{K}}$  は EMIM-DCA と EMIM-TFSI で約  $53 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示した。一方で、DEME-BF<sub>4</sub> および DEME-TFSI では  $\mu_{100\text{K}}$  は、約  $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。液体状態でゲート印加されたデバイスでは、EMIM-DCA および EMIM-TFSI について  $\mu_{2\text{K}}$  が  $1,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超え、EMIM-DCA について  $2,600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の高い移動度が得られた。DEME-BF<sub>4</sub> および PEO 電

解質については、 $\mu_{2K}$  が  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  以下であった。同一のカチオンを持つ IL を用いて作製されたデバイスでは、IL のアニオン種や、ゲート電圧（キャリア密度）にかかわらず、 $\mu_{100K}$  で同様の移動度を示した。異なる電解液を用いたデバイスでの  $\mu_{2K}$  の移動度の極大値の比較は、移動度が最大を取るキャリア数を必ずしも測定できてないために難しいが、EMIM のカチオンを有する IL で作製したデバイスではより高い値が見出された。AFM による表面粗さは測定前後でほとんど変化していなかった。またアニオン依存性も観察されなかったことからゲート電圧により STO 表面上に吸着されたカチオンによる散乱が、主に 100K での電子移動度を支配すると考えられる。PEO : KClO<sub>4</sub> については後に議論する。

EMIM-DCA の場合、液体状態でゲートされたデバイスは、rubber 状態でゲートされたデバイスよりも高い値を示した。この違いはゲート温度での STO におけるカチオン分布の違いによって説明することができる。Li らは STO 上の電気二重層のカチオンの不均一な配列によってキャリア密度とポテンシャルエネルギーに局所的な変動をもたらす不均一電場の存在を提案した<sup>64)</sup>。液体状態に比べ rubber 状態ではイオンの移動度が低いことから、カチオンの配列に不均一性が大きいと考えられる。先行研究では、STO-EDLT において保護層を STO 上に挿入することによって、界面散乱の効果を軽減し移動度の向上に成功した例が報告されている<sup>65, 66)</sup>。これに対して本研究ではカチオンタイプとゲート温度を最適化することによって移動度の向上が実現している。

なお、PEO : KClO<sub>4</sub> を用いたデバイスでは、rubber 状態にてゲートされたデバイスの方が、液体状態でゲートされたものよりも高い移動度を持つ結果が得られている。これは、STO / PEO 界面でのゲート温度に対するイオン分布の変化の仕方が、STO / IL 界面とは異なるためと考えられる。液体状態では、PEO 溶液中の K<sup>+</sup> イオン運動がイオン伝導を支配し、rubber 状態では K<sup>+</sup> イオンは PEO 分子の酸素原子に配位し、PEO-K<sup>+</sup> のセグメント運動がイオン伝導を支配する<sup>67)</sup>。したがって、電気二重層の厚さは rubber 状態で増加し、STO 表面から K<sup>+</sup> イオンが離れたような分布をもたらすと考えられる。したがって、rubber 状態でゲートされた PEO : KClO<sub>4</sub> を用いたデバイスでは、電子散乱が少なくなる。

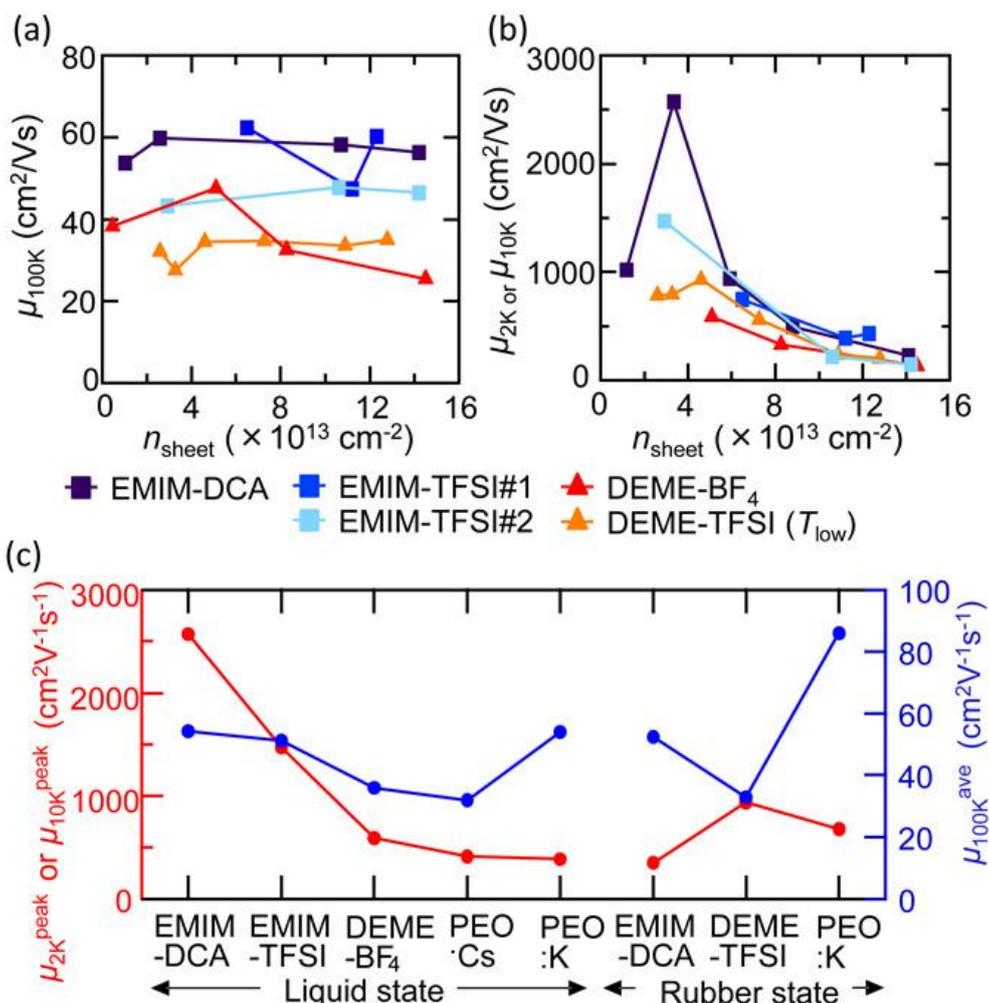


図 3-7 (a)100K での電子移動度のキャリア数依存性。(b)2K or 10K での電子移動度のキャリア数依存性。DEME-BF<sub>4</sub>は 10K での電子移動度を表している。他デバイスは 2K での結果。(c)2K(or10K)での電子移動度のキャリア数に対する極大値と 100K での電子移動度の各キャリア数での場合の平均値。DEME-BF<sub>4</sub>と PEO:CsClO<sub>4</sub>は 10K での電子移動度をプロットしている。

### 3.6 他グループの SrTiO<sub>3</sub>-EDLT デバイスとの比較

STO-EDLTにおけるゲート電圧による金属-絶縁体転移は、いくつかのグループによって報告されている。本研究で得た結果を他のグループによって発表されたデータと比較した。図 3-8 は、金属 - 絶縁体遷移領域付近の  $R_{\text{sheet}} - T$  曲線を示す。点線は、Li らによって報告された EMIM-TFSI を用いたデバイス<sup>64)</sup>、および Lee らによって報告された DEME-TFSI を用いたデバイスの結果をそれぞれ表す<sup>68)</sup>。Li らの報告では  $n_{\text{sheet}}$  が  $2.75 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  の時に金属的挙動を示し、 $n_{\text{sheet}}$  がより低い値の時に絶縁挙動を示すことが報告されている。金属および絶縁状態における  $R_{\text{sheet}} - T$  曲線は、我々の結果と非常に類似していた。彼らはまた、絶縁状態でのキャリア輸送は、2D variable range hopping model によってモデル化できると結論している。本測定で得た  $R_{\text{sheet}} - T$  測定では、抵抗測定の限界 ( $< 10^6 \Omega$ ) により高抵抗側での測定が出来ず、同等のモデルが適応できるかを判定する事は難しい。しかし、Li らの結果と似たような絶縁体的振る舞いをしめしていることから同じモデルで記述できる可能性が残されている。一方、Lee らは DEME-TFSI を用いたデバイスでより大きな  $n_{\text{sheet}}$  と小さい電子移動度を報告した。金属絶縁体転移のために必要な  $n_{\text{sheet}}$  の閾値として  $3.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、達成可能な最大キャリア密度として  $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  の値を報告した。本研究で得たデバイスに比べ、 $n_{\text{sheet}}$  は約 10 倍高い値となっている。また、電子移動度は、この  $R_{\text{sheet}} - T$  から見積もると  $n_{\text{sheet}} = 2 \times 10^{14}$  および  $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  に対して、100K で 2 および  $3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  となった。本研究で作製した DEME-TFSI を用いたデバイスは、 $n_{\text{sheet}}$  が  $2.6 \times 10^{13}$  から  $1.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  の範囲において、100K で約  $35 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  の移動度を示した。また、他の電解質を用いたデバイスの電子移動度は 100K で 30~80  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であった。STO のバルク結晶の電子移動度は、50~150  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であると報告されており<sup>69)</sup>、Lee らによって報告されたデバイスの電子移動度の非常に低い値は、STO 表面上の欠陥密度が高いことを示唆している。この結果から STO 表面上の高密度の欠陥はまた、金属-絶縁体転移を起こすキャリア密度の閾値を増加させると考えられている。

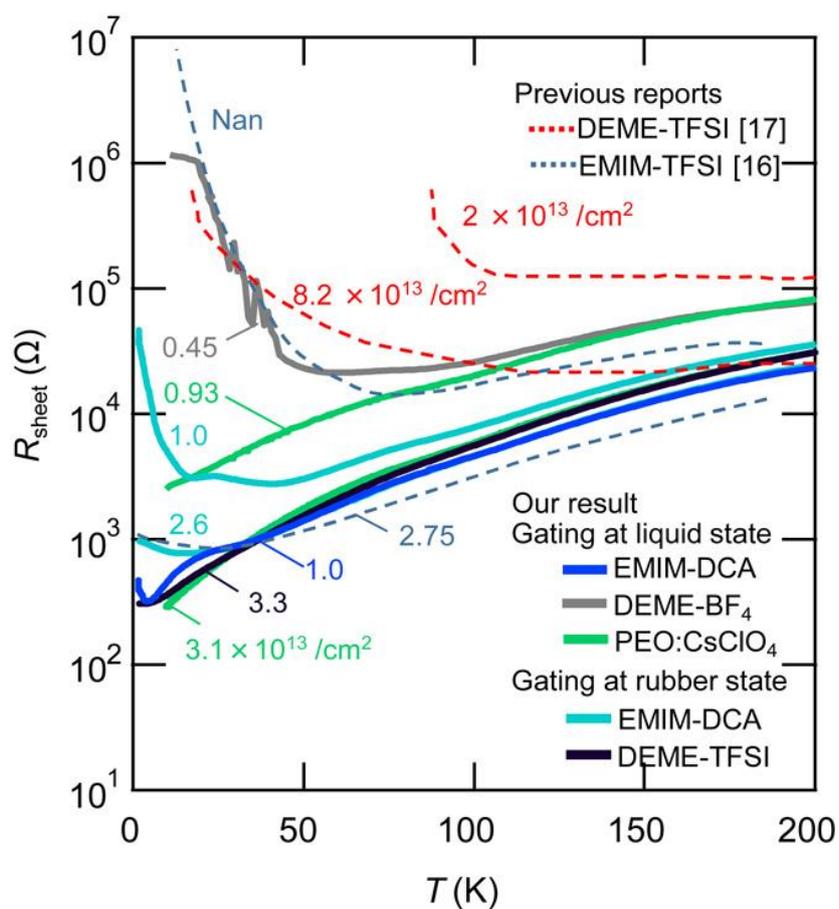


図 3-8 本研究で得られた STO-EDLT の  $R_{\text{sheet}} - T$  曲線と過去の報告の比較。100K のホール測定によって得られたキャリア密度を示している。

### 3.7 本章のまとめ

STO-EDLTの電解質依存性を系統的に調べた。異なる電解液を用いた全てのSTO-EDLTで、ゲート電圧の増大と共に絶縁体的挙動から金属的伝導に変化するようすが観測された。金属絶縁体転移のキャリア密度の閾値はおよそ  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であった。静電的キャリアドープにより達成可能な最大キャリア密度としては  $1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  が得られ、電解液の種類やゲート印加する温度とは無関係であった。一方で、電子移動度は電解液に依存することが判明した。100Kでは、EMIMのカチオンからなるILを用いたデバイスは、ほかのイオン種を用いたILより高い電子移動度を示した。2Kで大きい電子移動度を得るためには、電解液が液体状態の温度でゲート印加することが必要であることがわかった。最も大きい電子移動度  $2,600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  は、EMIM-DCAを液体状態でゲートしたデバイスで得られた。この値はPEO:KClO<sub>4</sub>のような従来のポリマー電解質に比べ2倍以上大きく、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>界面の値に匹敵するものであった。EMIM-DCAを用いたSTO-EDLTは、高キャリア密度領域における超伝導転移の研究のみならず低キャリア密度領域における超伝導体 - 絶縁体転移および量子現象の研究に有用であると考えられる。

また本研究の結果は、他の酸化物半導体を用いたEDLTの電子移動度もILのカチオン種を選ぶ事で最適化することができることを示唆している。高移動度および広範囲のキャリア密度変調を可能とするEDLTが実現できれば、室温での高性能スイッチングデバイスや、機能性酸化物の様々な物理的特性の静電的制御を開発できると考えられる。

## 第4章 全固体 SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層トランジスタ

全固体型の電気二重層トランジスタは研究背景の項で述べたようにプロトン伝導体、酸化物イオン伝導体、リチウムイオン伝導体などさまざまなイオン伝導体を対象として研究されてきた。また、半導体プロセスを適用できるわけではないものの、有機半導体薄膜の印刷プロセスに適用可能なイオン液体をゲル化した固体電解質についても全固体トランジスタの研究が行われている。

本研究では SrTiO<sub>3</sub> を半導体チャネルとした全固体電気二重層トランジスタを製作し、低温での輸送特性から前章で述べた一般的なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタと輸送特性がどのような点で異なるかを調べた。また、チャネル長の変化に対してデバイスの動作速度がどのように変化するかを調べた。その結果、FET では微細化によって線形に速度が上昇するスケーリング則が成り立ったのに対し、電気二重層トランジスタではそこまで大きな速度上昇が得られないことをみいだした。本章ではこれらの結果について詳しく述べる。

### 4.1 作製デバイスの電極パターンと作製方法

作製したデバイスとして A, B, C の3つのサンプルを用意した。A は図 4-1(a)のようにホールバーで作製したデバイスで、基本的なトランジスタ特性と低温測定に用いた。B, C は図 4-1(b)のように楕形電極のようにして異なるチャネル長のデバイスを用意しスイッチング特性の測定に用いた。A のチャネル長  $L$  は 500  $\mu\text{m}$ 、チャネル幅  $W$  は 150  $\mu\text{m}$  とし、光リソグラフィ技術を用いて電極パターンを描いた。B, C のデバイスでは楕部分の電極の太さを 5  $\mu\text{m}$  と 2  $\mu\text{m}$  とし、電極間の長さ (チャネル長  $L$ ) を 100  $\mu\text{m}$  から 1  $\mu\text{m}$  までの長さのものを作製した。楕が重なるチャネル幅  $W$  に対応する部分は 300  $\mu\text{m}$  にした。B, C の電極パターンは電子線リソグラフィ技術を用いて描いた。A には電極として SrTiO<sub>3- $\delta$</sub> /Ti(10 nm)/Au(100 nm)電極を、アルゴンミリング装置と電子線蒸着器を用いて作製した。B, C には Ti(10 nm)/Au(100 nm)電極を作製した。これら A, B, C の電極パターンは SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上 (SHINKOSHA) に作製した。

図 5-2 にデバイス構造を示す。固体電解質として a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を、これら A, B, C の電極を作製した SrTiO<sub>3</sub> 基板上に 1  $\mu\text{m}$  製膜した。製膜は共同研究者である NIMS の大西剛氏に依頼した。そしてゲート電極は、固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 上に Au を 10 nm 蒸着することで作製した。ゲート電極の形は金属マスクを用いて決定している。ゲート電極はサンプル A ではチャネル上に重なるように、サンプル B, C では全ての楕型電極をまたぐように複数のチャネルに対して一つの大きなゲート電極を作製した。

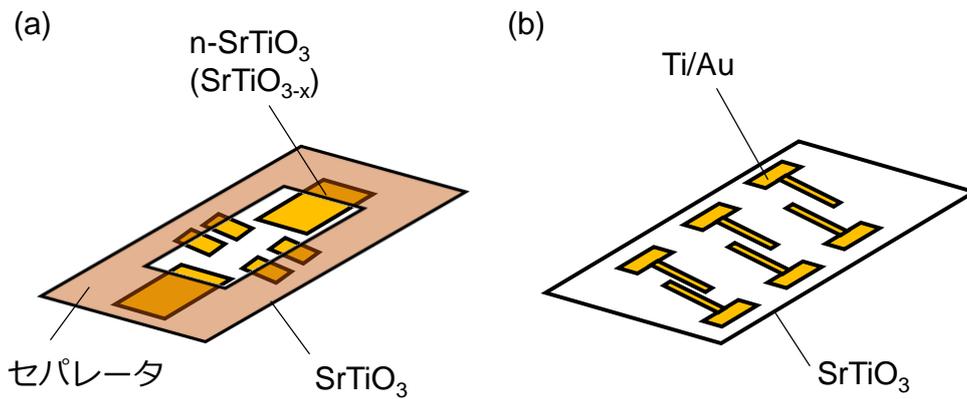


図 4-1 デバイス電極形状(a)デバイス A - ホールバー電極 (b)デバイス B,C - 楕形電極

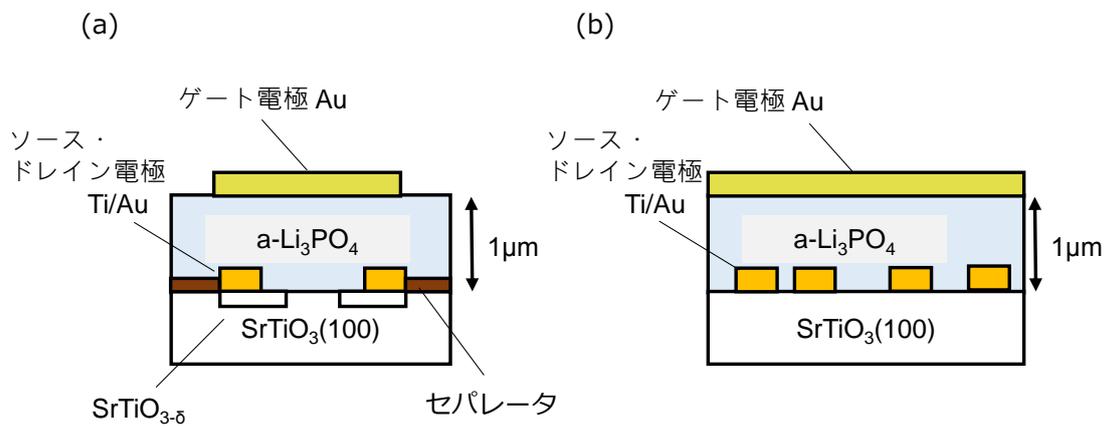
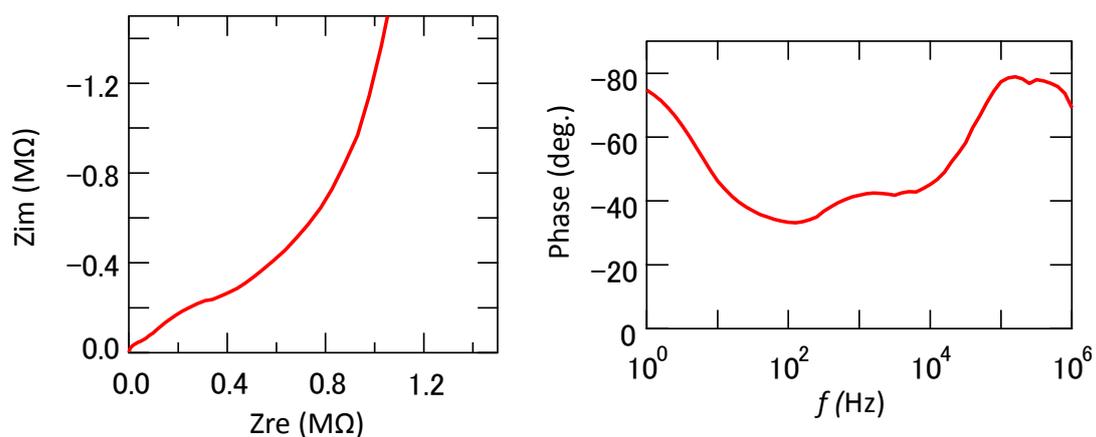


図 4-2 デバイス構造図(a)デバイス A - ホールバー電極(b)デバイス B,C - 楕形電極

図 4-3 a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/n-STO の Z-Z''plot と位相の周波数依存性

全面にアルゴンミリングを行い伝導化させた STO 基板上に製膜した a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 薄膜の電気化学インピーダンス測定の結果を図 4-3 に示す。6.3kHz で位相が極小を示しており、そのときの Z<sub>re</sub> の大きさは 71kΩ となった。この成分がイオン伝導度を表すと仮定すると、 $0.9 \times 10^{-6} \text{S/m}$  の値が得られた。この値は従来の a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 薄膜のイオン伝導度と同等の値であり<sup>32)</sup>、今回製膜した電解質薄膜が十分なイオン伝導性を持つ事が確かめられた。

## 4.2 トランジスタの基本特性

A および C のデバイスの室温でのトランジスタ特性の測定結果について示す。これらの測定は真空中で、半導体パラメータアナライザ(Keithley 2450)を用いて行った。すべてのトランジスタで n 型のトランジスタ動作を示した。図 5-3 (a)にデバイス A の、図 4-5 にデバイス C のゲート電圧  $V_G$  に対するドレイン電流  $I_D$  の電流変化の結果を示す。A はチャンネル長 430  $\mu\text{m}$ 、C はチャンネル長 1  $\mu\text{m}$  の部分を用いている。ゲート電圧のスweep速度は 5mV/sec とした。どちらのデバイスでも  $V_G=1\text{V}$  程度のところでドレイン電流  $I_D$  が増大した。これは A, C どちらのデバイスでも良好なトランジスタ動作を示したことを表している。

図 5-3 (b) に 4 端子測定を用いて行った伝導度の測定結果を示す。ゲート電圧  $V_G$  によってチャンネル内の電気伝導度が増大しており、トランジスタ動作は電極の接触抵抗の変化ではなく電気二重層による電荷蓄積によるチャンネルの抵抗変化によるものとわかる。

なお、ゲート電圧の掃引によりドレイン電流  $I_D$  に A のサンプルで 0.3 V、C のサンプルで 0.16 V 程度のヒステリシスが生じた(図 5-3(a)、図 4-5)。C のサンプルでの小さなヒステリシスはゲート電極とソース・ドレイン電極の間に生じる電解質内での電圧勾配によるものと考えられる<sup>70)</sup>。また A のサンプルでのヒステリシスは 5.4 節で議論するように電解質内のイオンの遅い動きによるものと考えられる。

次に過電圧によるデバイス破壊について議論する。図 4-6 は低温測定(次節参照)のために 5.5V のゲート電圧  $V_G$  を印加し、(低温での測定後に)電圧を開放したデバイスの動作特性である。 $V_G=0\text{V}$  の時にすでに 500nA 程度のドレイン電流  $I_D$  が流れており、ON 状態になってしまっている。これは過電圧印加により a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/STO 界面で電気化学反応が起こり、電気化学的なキャリアドーピングが生じたことによると考えられる。この結果から固体電解質を用いた場合でも過電圧を印加すると、液体ゲートの場合と同様に電気化学的なキャリアドーピングが起こることがわかった<sup>34,71)</sup>。その破壊モードについて詳細は次節にて低温測定結果を踏まえて議論する。

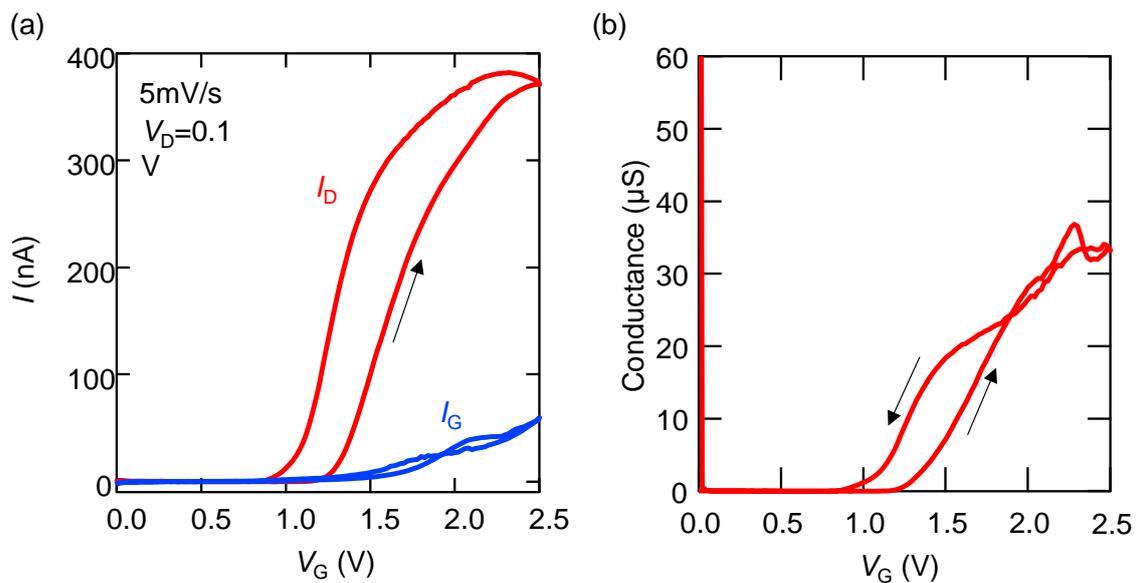


図 4-4 デバイス A —(a) 室温でのトランジスタ特性 (b) 室温での四端子伝導度のゲート電圧依存性

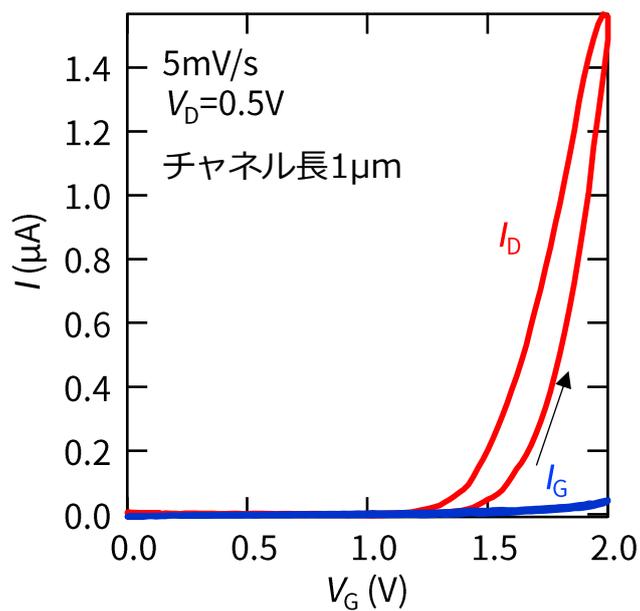


図 4-5 デバイス C—トランジスタ特性

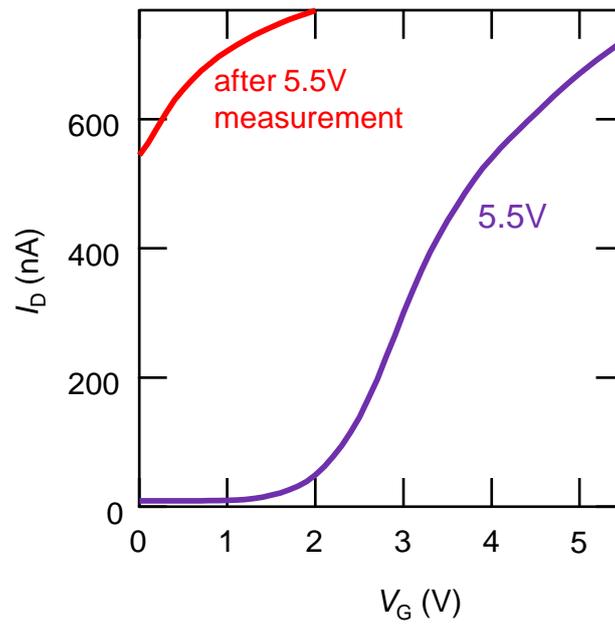


図 4-6 過電圧によるデバイス破壊

### 4.3 SrTiO<sub>3</sub> チャネルの輸送特性

図 4-7 にそれぞれのゲート電圧  $V_G$  を印加した場合での抵抗の温度変化の測定結果を示す。 $V_G = 2.3\text{V}$  で抵抗が低温で増大する絶縁体的なふるまいを示し、 $V_G = 2.5\text{V}$  以上で抵抗が低下し続ける金属伝導を示した。これは外部電圧により SrTiO<sub>3</sub> の金属絶縁体転移を制御できたことを意味している。なお前節でふれたように、 $V_G = 5.5\text{V}$  の場合でサンプル温度を 300 K に戻しゲート電圧  $V_G$  を開放しても抵抗が下がらず数  $\text{k}\Omega$  の値を示した。これは電解液のトランジスタを用いた場合同様に SrTiO<sub>3</sub> 界面で電気化学反応が生じデバイス破壊が起こったためと考えられる<sup>34,71)</sup>。

図 4-8(a) にゲート電圧に対する 100K で行ったホール測定によるキャリア数の測定結果を示す。ゲート電圧の増大によってキャリア数が線形に上昇していることがわかる。キャパシタンスの式  $e n_{\text{sheet}} = C_{\text{EDL}} V_G$  を用いて  $C_{\text{EDL}}$  を計算すると  $C_{\text{EDL}} = 33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  となった。電解液の電気二重層では  $10\sim 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  が報告されており同等の値が得られた<sup>72)</sup>。また、金属絶縁体転移が起きたキャリア数は  $n_{\text{sheet}} = 2.6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  であり、電解液を用いた場合の SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層トランジスタの場合と一致した<sup>4,71)</sup>。

次に図 4-8(b) にこのキャリア数から求めた電子移動度を示す。150K 付近まで移動度はゲート電圧によらず同じ値を示し、150K 以下でゲート電圧によって異なる値を示した。

STO は量子常誘電性を示すため、室温で誘電率  $\epsilon = 200$  程度なのに対し、2K で誘電率  $\epsilon = 20,000$  もの値を取る<sup>73)</sup>。前節でも議論したが、このため界面を流れる二次元電子ガスの厚みが極低温で増加し、室温では界面の原子数層を流れるのに対し、極低温では 10nm 程度に増加する<sup>62,63)</sup>。また、極低温での二次元電子ガスの厚みはゲート電圧の大きさに依存する<sup>62,63)</sup>。よって室温から 150K 程度では表面散乱によって移動度が決まり、ゲート電圧によらず移動度が等しくなったと考えられる。一方それ以下の低温では移動度が表面以外の効果で決まるようになり、ゲート電圧によって移動度が異なる値が得られたと考えられる。

前章での測定結果(図 3-7)でもわかるように、電解液を用いた SrTiO<sub>3</sub> 電気二重層トランジスタでは、2K 程度の低温では電子移動度は  $800\sim 1000 \text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の値になる<sup>4,71)</sup>。この値に比べ、今測定で得られた低温での移動度は、最大でも  $140 \text{cm}^2/\text{Vs}$  と小さな値が得られた。図 4-9 に前章で得たイオン液体を用いてゲートした場合での 2K 以下の電子移動度の値と、今回の固体電解質を用いてゲートした場合での 2K での電子移動度をプロットした。この図からも液体ゲートに比べて、得られた電子移動度がどのキャリア数領域でも低い値となっていることがわかる。

この原因として固体電解質の成膜による STO 表面に対するダメージ、もしくは a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/STO 界面でのイオン配列の不均一性が考えられる。a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> をスパッタにて STO 上に製膜したが、スパッタ製膜中のアルゴンイオンの高いエネルギーにより STO 表面に欠

損が入り、これが移動度の低下の原因になった可能性がある。また a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/STO 界面でのイオン配列の不均一性とは、これは IL が rubber 状態でゲート電圧を印加した場合は、液体状態で印加した場合に比べて 2 K での電子移動度が小さくなったのと同様に議論できる(前節参照)。固体電解質のイオン伝導度が電解液に比べて小さいため、界面でのイオンの配列の不均一性が生じ、これが電子散乱の要因になったと考えられる。

なお電気化学反応が起こった  $n_{\text{sheet}}=6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  のキャリア数の場合でも電子移動度は大きく増大しない結果となった。電解液を用いて室温でゲート印加を行い電気化学反応を起こすと、電子移動度が増加することが知られている。これは電気化学反応により酸素欠損によるキャリアドーピングが界面深さ  $1 \mu\text{m}$  以上の深い領域にまで起こり電子ガスの厚さが増すためである<sup>34)</sup>。今回の場合は移動度の上昇が起きていないことから SrTiO<sub>3</sub> への酸素欠陥の生成がデバイス破壊の原因ではないと考えられる。具体的にどのような電気化学反応が起きたかを同定することは難しいが、STO チャネルと Li イオン、Li イオンと電解質の間で起きる変化としては、電解質の中での Li イオンの固定化や STO チャネルへ Li のインターカレーションが起こった可能性がある。SrTiO<sub>3</sub> では元素の化学的置換や同位体置換によって低温での誘電率が低下する事が知られている<sup>74, 75)</sup>。インターカレーションによって本来の物性値よりも誘電率の増加が抑えられ、その影響で電子移動度の増大が抑えられ、 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の小さな値になった可能性がある。

最後にデバイス破壊が起こった閾値電圧について議論する。図 4-10 にゲート電圧に対するコンダクタンスの変化を表している。この結果からわかるように、どのゲート電圧印加の場合でも、スレッショルド電圧の 0.2V 程度の変動はあるものの、ゲート電圧に対するコンダクタンスの上昇率は等しく、液体電解質の場合で見られるような(1.6 説参照、<sup>34)</sup>、静電的キャリアドーピングと電気化学ドーピングの場合でのコンダクタンスの上昇率の変化はなかった。このことからデバイス破壊の閾値を決定することができなかった。しかしこの結果は、このデバイスの破壊モードは、キャリア移動度が変化する酸素欠損によるものではないことを表しており、上記のリチウムイオンの入り込みによるものという描像を支持している。

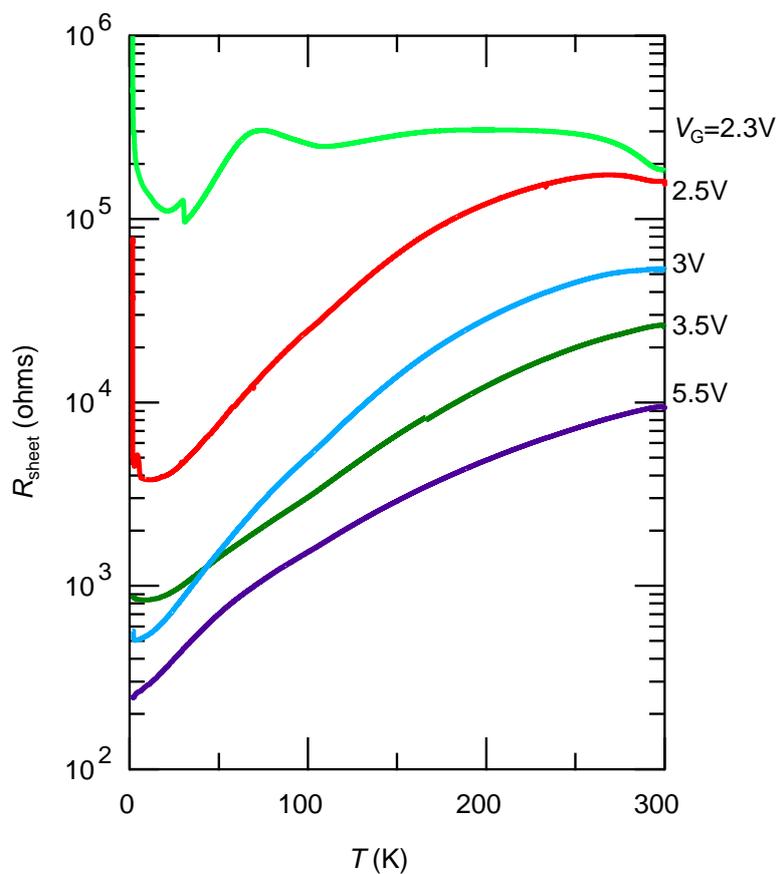


図 4-7 各ゲート電圧に対する抵抗の温度変化

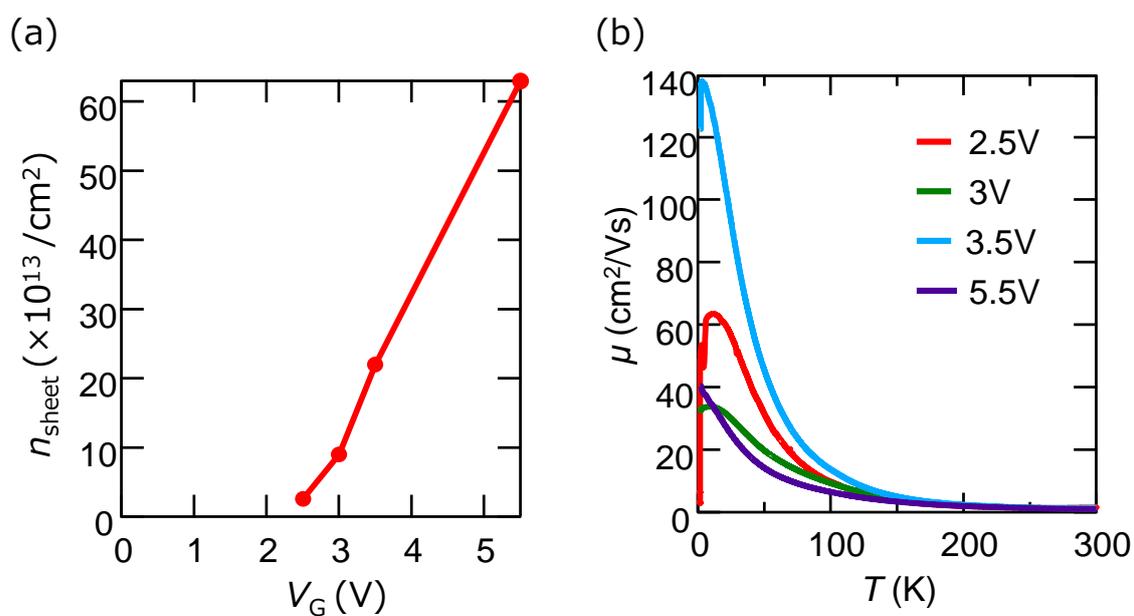


図 4-8 ホール測定結果(a)シートあたりの電子濃度(b)電子移動度

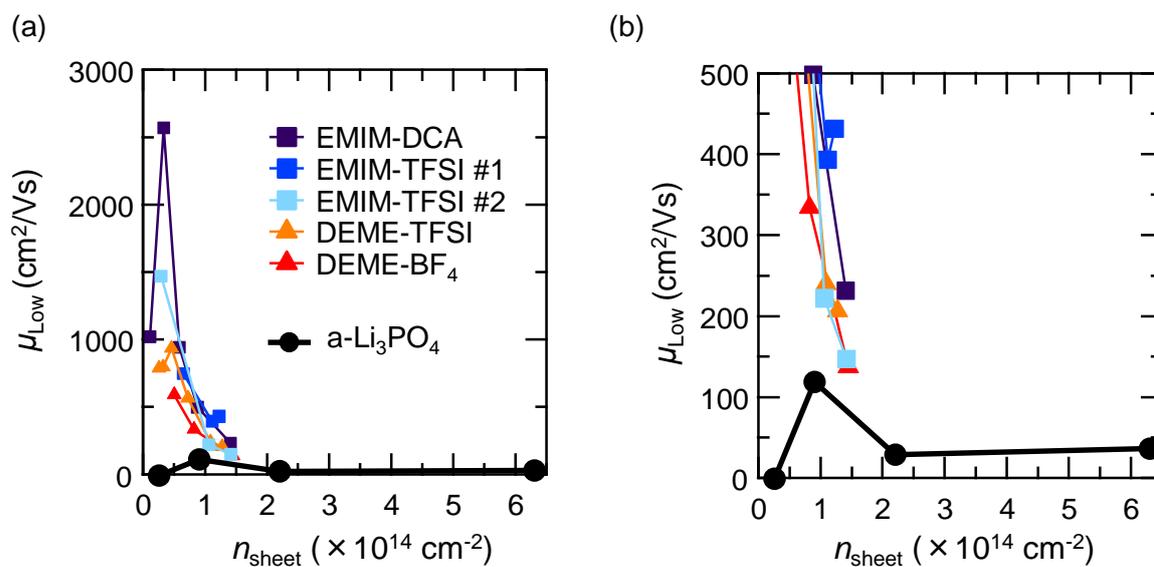


図 4-9 (a)イオン液体ゲートと a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>ゲートの場合での 2K 以下の電子移動度の比較  
(b)(a)の図の 500cm<sup>2</sup>/Vs 部分を拡大したもの

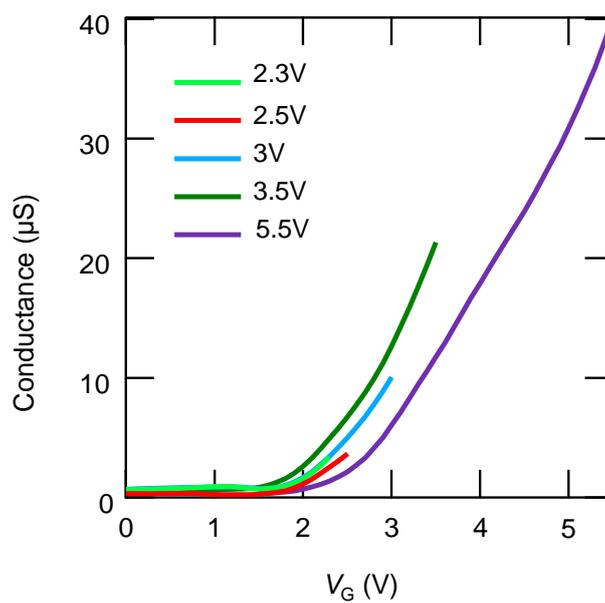


図 4-10 各ゲート電圧に対するコンダクタンスの変化(at 300K)

#### 4.4 スイッチング速度のチャネル長依存性測定

チャネル長に対するスイッチング速度の変化を測定した。測定方法は、図 4-11 に示したように、パルス電圧源から発生させたパルス電圧をゲート電極に入力し、ソースドレイン間の抵抗変化をオシロスコープにより観測した。図 4-12 にホールバー形状 (サンプル A) のデバイスでのスイッチング特性の測定結果を示す。ソースドレイン電極(a)と、4 端子抵抗を測定したホールバーの電極(b)を用いて 2 端子測定を行った。ゲート電圧を On/Off した時のドレイン電流の変化を測定したが、(a),(b) どちらでもゲート電圧  $V_G=2.5V$  を印加することでドレイン電流  $I_D$  が急速に上昇している。この変化を次の指数関数でフィットし、時定数  $\tau$  を求めた。ここで  $t$  は時間を表す変数である。

$$I_D = I_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (4)$$

この結果、チャネル長が  $430\mu m$  の時  $\tau=0.22s$ 、 $100\mu m$  の時  $\tau=0.11s$  が得られた。チャネル長が短い場合のほうが、時定数が小さくなった。

サンプル B のチャネル長が  $100, 50, 25\mu m$  での結果を図 4-13 に、サンプル C での  $10, 5, 1\mu m$  での結果を図 4-14 に示す。デバイス B の図 4-13 の結果における  $\tau$  は、 $100, 50, 25\mu m$  の時それぞれ  $0.23s, 0.14s, 0.14s$  となった。デバイス C の図 4-14 における結果は  $10, 5, 1\mu m$  の時それぞれ  $0.06, 0.05s, 0.04s$  となった。デバイス B,C どちらの場合でもチャネル長を短くすることで時定数  $\tau$  が減少していることがわかる。また  $t=5s$  の時刻での最初の On から Off にスイッチにおいて、デバイス B,C どちらでもチャネル長が短いほどより短い時間でより小さな  $I_D$  へ変化しており、さらにこの Off 時のドレイン電流  $I_D$  の値もより小さい値になっている。なお、デバイス B, C でのスイッチ特性の測定は、測定前にあらかじめ On 状態にして数分待ち、イオン分布をそろえてから測定を行っている。図 4-13、図 4-14 のように、あらかじめ On 状態を保った状態からのスイッチは  $1s$  以下で実現し、非常に速いが、Off 状態を十分保ち急に On にするとドレイン電流が増加し飽和するのに数分の時間がかかった。

Frisbie らはサンプル A 同様のドレイン電流  $I_D$  のゆっくりとした減少を観測している<sup>70)</sup>。すなわち、早い応答はチャネル表面付近のカチオンの応答によって生じ、数秒の遅い応答は長い距離を移動するカチオンの動きによると報告している。 $V_G=0V$  の状態で十分放置したのち、ゲート電圧を印加したときにサンプル A では  $0.1s$  程度で On 状態になったのに対して、サンプル B, C は数分の時間がかかった。サンプル A と B, C の応答の違いはデバイス構造の違いによるイオンの動きの違いだと考えられる。すなわちサンプル A では、リチウムイオン伝導体はチャネルとセパレータ上を覆っており (図 5-2 参照)、ゲート電圧の印加によってチャネル上での電気二重層の形成だけでなく、セパレータ上のイオンがチャネルに向かって動くような挙動が起こっていると考えられる。対して、サンプル B,C は幅の広

いゲート電極がデバイスを覆っている（複数の楕形のソースドレイン電極全体を覆っている（図 5-2 参照）。このためゲート電圧の印加によってソースドレイン電極の付近に電気二重層が形成された後、ソースドレイン電極の間のチャンネル間に電気二重層が形成され、そして次に SrTiO<sub>3</sub>基板全体に電気二重層が広がっていくと考えられる。このようにして、サンプル A, C でイオンの動きが異なると考えられる。

図 5-3 のサンプル A に見られる大きなヒステリシスもこの長いイオンの動きに由来するものと考えられる。最後に、チャンネル長  $l$  と応答速度の関係について議論する。

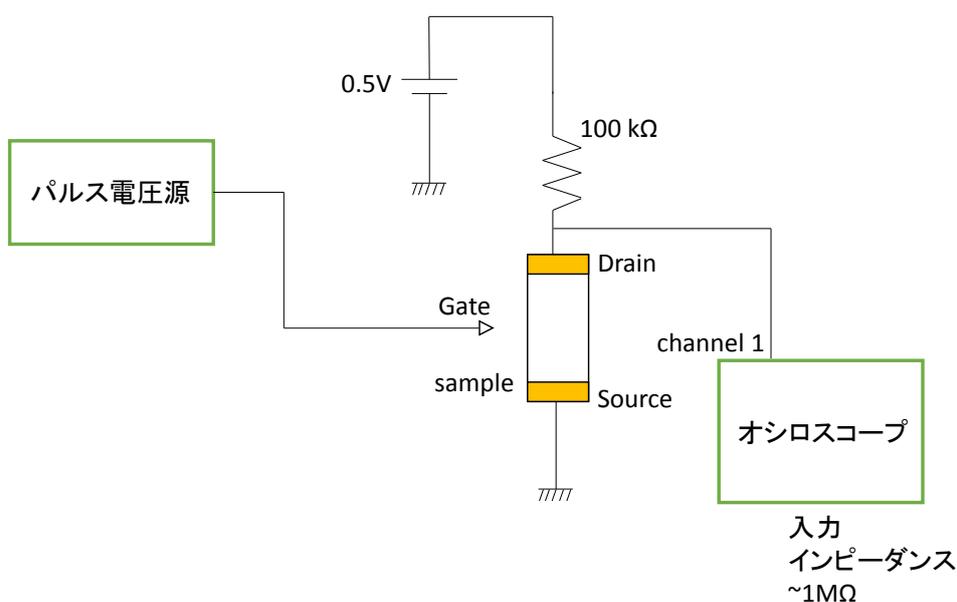


図 4-11 スイッチング特性の測定方法

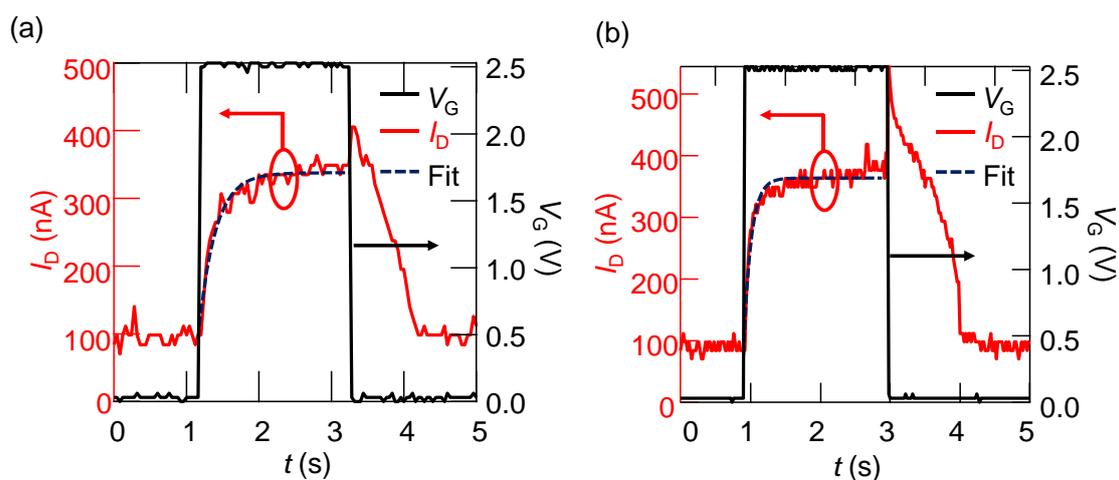


図 4-12 デバイス A のスイッチング特性 (a) 430 $\mu$ m (b) 100 $\mu$ m のチャンネル長で測定

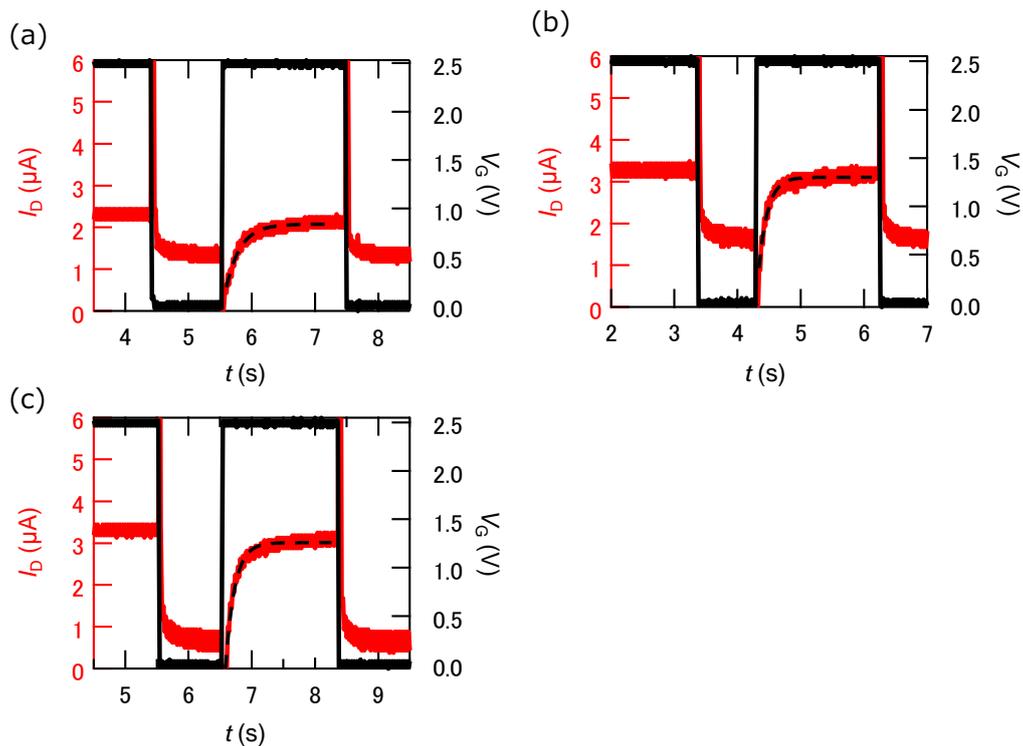


図 4-13 deviceB のスイッチング特性、チャンネル長は (a)100 $\mu\text{m}$  (b)50 $\mu\text{m}$  (c)25 $\mu\text{m}$

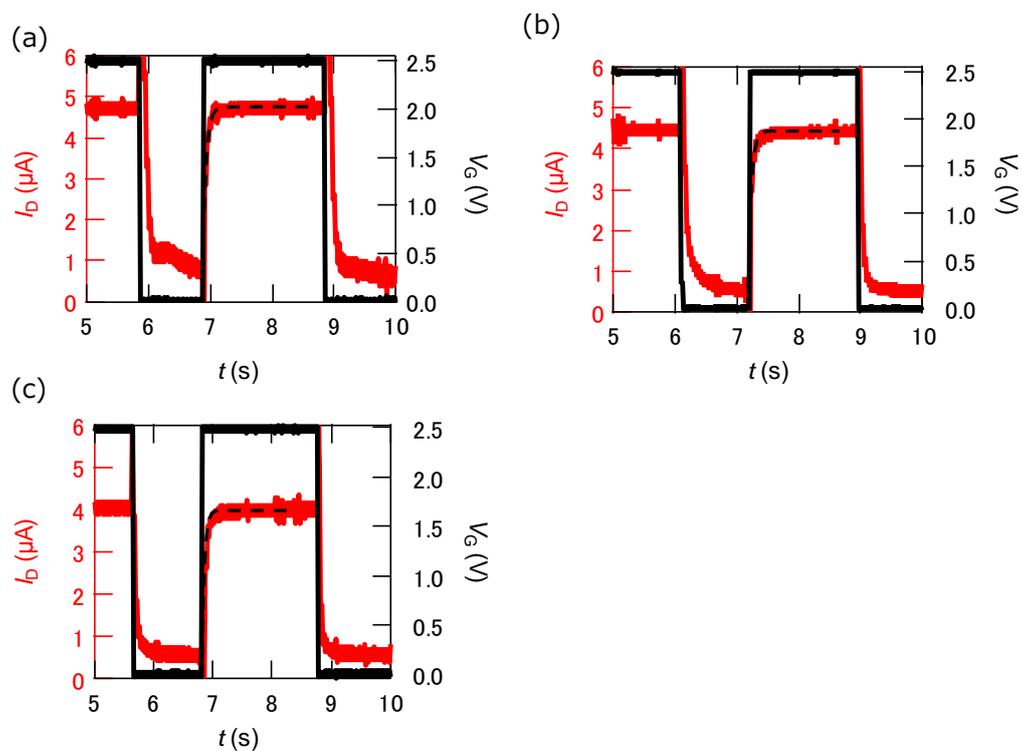


図 4-14 deviceC でのスイッチング特性、チャンネル長は (a)10 $\mu\text{m}$  (b)5 $\mu\text{m}$  (c)1 $\mu\text{m}$

図 4-15 は、すべてのデバイスのチャンネル長  $l$  の対数の関数として時定数  $\tau$  を示している。デバイス A では  $l$  を  $430\ \mu\text{m}$  から  $100\ \mu\text{m}$  に減少させることで  $\tau$  を  $0.22\text{s}$  から  $0.1\text{s}$  に減少させることができた。デバイス B および C では  $\tau$  を  $0.23\text{s}$  から  $0.05\text{s}$  まで減少させることができた。 $l$  を  $100\ \mu\text{m}$  から  $5\ \mu\text{m}$  の長さにするので  $0.05\text{s}$  まで減少し、この値で飽和した。 $\tau$  対  $\log l$  の傾きは、サンプル A と B、C で同じであり、 $\tau$  と  $l$  との間のスケーリング関係を示唆している。さらに、サンプル A の  $l=100\ \mu\text{m}$  の時  $\tau=0.11\text{s}$ 、サンプル B の  $l=100\ \mu\text{m}$  の時  $\tau=0.14\text{s}$  となっており、サンプル A の方が早い結果が得られている。サンプル B は、サンプル A よりもはるかに広いゲート面積を有するので、ゲートとチャンネルとの間の静電容量の他に存在するそのた寄生容量はサンプル A よりもはるかに大きい。よってサンプル B の遅い応答はこの寄生容量の大きな  $RC$  の時定数によると考えられる。よってゲート電極および電解質をチャンネル上だけに製膜する方法によって寄生容量を削減することでスイッチング速度を向上させることができると考えられる。

イオン性液体電解質のゲルを有する有機 EDLT は、 $1\text{kHz}$  のスイッチング速度を有することが報告されている<sup>16)</sup>。ここでは  $L=20\ \mu\text{m}$ 、 $W=200\ \mu\text{m}$  のデバイスに対して、 $\sim 10^{-2}\text{S/cm}$  の高いイオン伝導度を有する電解質を使用している。トランジスタが OFF から ON になった瞬間、電気二重層はソース/ドレイン電極に近い領域からチャンネルの全領域に広がる。したがって、より高いイオン伝導度を有する他の Li 電解質薄膜およびより高い電子移動度を有する半導体チャンネルを用いることにより、さらなる改善が期待される。

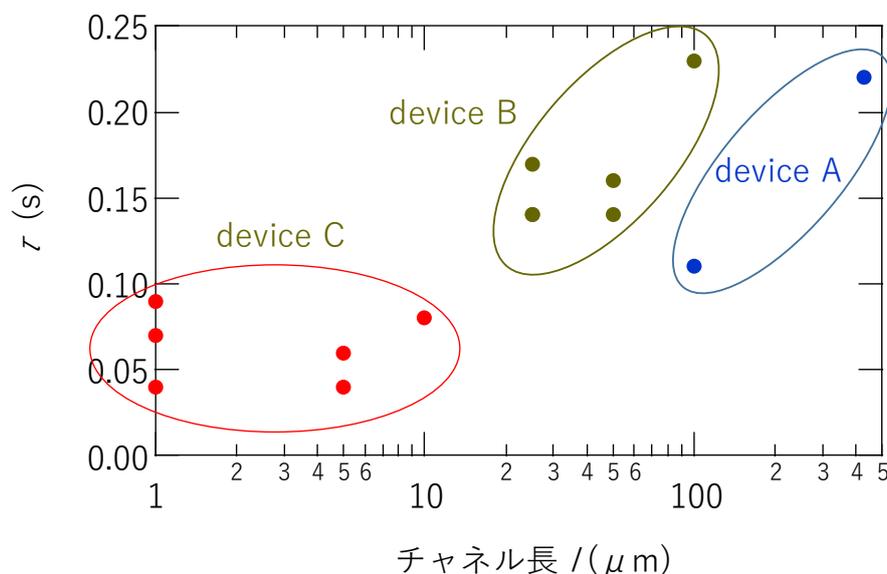


図 4-15 全てのデバイスの時定数とチャンネル長の関係。

## 4.5 本章のまとめ

a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固体電解質薄膜を用いた SrTiO<sub>3</sub>-EDLT を作製し、室温で典型的な n 型トランジスタの挙動を示すデバイスの実現に成功した。また Li イオンを用いた電気二重層により、HfO<sub>2</sub>絶縁膜や H イオン伝導体の多孔質 SiO<sub>2</sub>薄膜など従来の固体絶縁膜では困難な 33 μF/cm<sup>2</sup> という大きな静電容量を実現し、10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> もの巨大な電子濃度の静電的な蓄積に成功した。低温では、SrTiO<sub>3</sub>チャンネルは金属伝導を示したが、2K で 100cm<sup>2</sup>/Vs 程度の低い電子移動度を示し、SrTiO<sub>3</sub>の強誘電性の消滅を示唆した。2K における低い移動度は、Li イオンの SrTiO<sub>3</sub>チャンネルへのインターカレーションに起因する可能性がある。デバイスのスイッチング速度を測定したところ、チャンネル長を短くする事によるスイッチング速度の向上が確認された。特に、1 μm のチャンネル長を持つデバイスでは時定数で 0.04s の速度を持つトランジスタが実現できた。さらに、電極とサンプル形状の考察から、デバイスの寄生容量の削減によって更なるスイッチング速度の向上が期待されることがわかった。

今後の課題として、ゲート電極および電解質薄膜をチャンネルごとにセパレートし寄生容量を減らすということに加え、Li のインターカレーションによる電子移動度の抑制を抑えるため、SrTiO<sub>3</sub>チャンネル上の電解質として Na<sup>+</sup>などの他のカチオンを用いたデバイス開発が求められる。

## 第5章 黒リンの電気二重層トランジスタ

黒リンは層状物質のなかでも移動度が高い物質であり、FET として高い性能を持つことが報告されている。バンドギャップが 0.3 eV と小さいことがスイッチングデバイスとして応用するためには問題になる。ところが原子1層～5層程度にまで非常に薄くすることでバンドギャップが 1 eV から 2 eV 程度まで大きくなるのがバンド計算と高電子分光などの真空中での測定から知られている。そこで本研究では電気二重層トランジスタの構造をそのまま使って電気化学エッチングを行うことで、黒リンの厚み制御を行った。その結果、厚みが減少するとともにデバイスの性能が大きく向上することを見出した。さらにデバイスがなくなる（黒リンが完全に溶ける）直前でバンドギャップが 1 V 程度まで大きくなることを FET のデバイス特性から初めて観測した。本章では黒リンを用いた電気二重層トランジスタの作製方法について詳述したうえで、さまざまなソース・ドレイン電極を用いたトランジスタの特性と、バンドギャップの厚さ依存性について述べる。最後に、いままでに報告された黒リン FET と本研究のデバイス特性の比較を行う。

### 5.1 黒リン EDLT の構造とデバイス作製法

まず本研究で作製した黒リン-EDLT の構造とデバイスの作製法について述べる。作製したデバイスの構造図を図 5-1 に示す。デバイスの作製法としては、まず基板上に黒リン薄片をスコッチテープ法で作製し、その後図 5-2 のような金属電極を形成させ、電解液を塗布、最後にコイル状の Pt 線のゲート電極を電解液中に入れることで EDLT を作製した。基板としては STO 基板および SiO<sub>2</sub> の絶縁層が整形されている Si 基板を使用した。ソース・ドレイン電極として Ti(20nm)/Au(100nm)、Pd(10nm)/Au(100nm) もしくは Cu(10nm)/Au(100nm) を使用した。Ti/Au 電極は電子線蒸着器、Cu/Au および Pd/Au 電極は熱蒸着器を利用した。ソース・ドレイン電極のパターン作製法として、2 端子の場合は、ワイヤーをマスクとして金属電極を蒸着することで作製した(図 5-3)。縦電圧や横電圧測定のためのホールバーを形成した 4 端子電極の場合には電子線リソグラフィ技術を用いて作製した。ワイヤーによる金属マスクは図 5-3 のようにワイヤボンダで黒リン薄片上にワイヤーを橋渡しすることで作製した。この手法ではリソグラフィをする必要がないため 1 日でスコッチテープ法による薄片の作製から完成までのデバイス作製を行うことが出来るメリットがあり、劣化しやすい黒リンにとって大きなメリットがある。なお、Cu/Au 電極を使用した 4 端子デバイスを作製するとき、電極と基板の接着性が悪いためリソグラフィのリフトオフで電極がすべて剥がれてしまう問題が生じた。図 5-4(a) はテスト用のパターンとして Si 基板上に作製した現像後のものである。これにそのまま Cu/Au を蒸着してリフトオフをすると Cu の付きが弱いため、図 5-4(b) のように電極が剥がれてしまう問題が生じ

た。そこであらかじめドライエッチング装置を用いて  $\text{CF}_4$ 、100W、1min の条件でアッシングを行うことで基板表面を洗浄し、その後リソグラフィを行った。これによって Cu 電極の基板への付きが改善し、図 5-4(c)のように Cu 電極を用いてパターンを描くことに成功した。

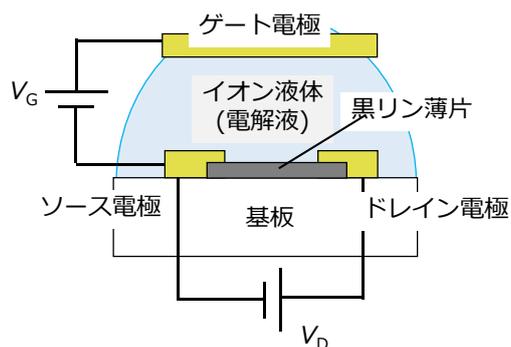


図 5-1 黒リン EDLT の構造図

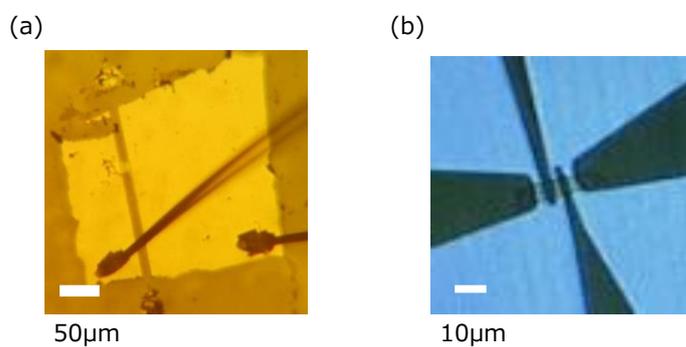


図 5-2 デバイスの写真(a)2 端子デバイス(b)4 端子デバイス

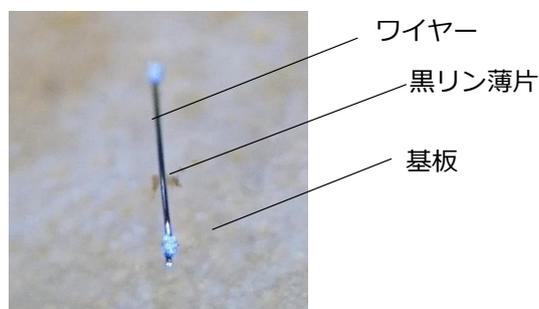


図 5-3 ワイヤーによる金属マスク

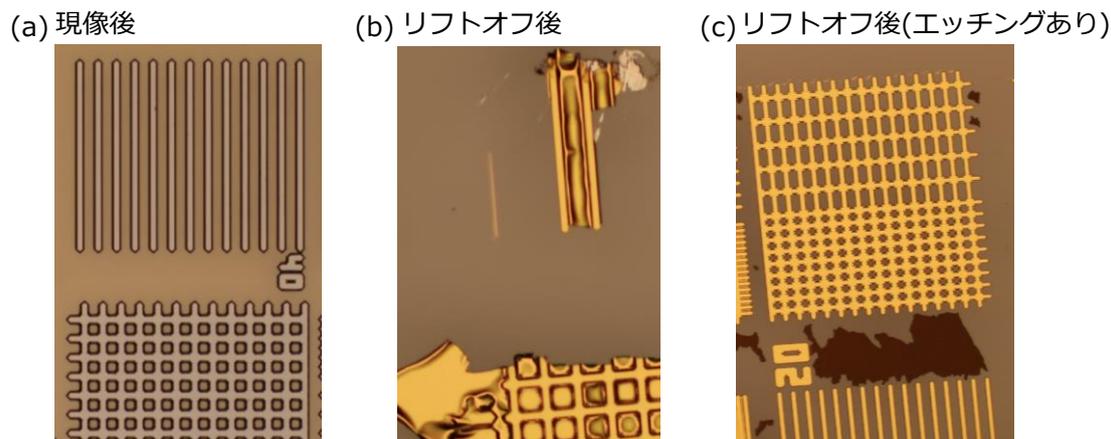


図 5-4 リソグラフィによる Cu 電極の作製

## 5.2 電気化学エッチング

まず電界効果と電気化学エッチング現象について説明する。図 5-5 は Ti 電極をソースドレイン電極 (コンタクト電極) に用いた場合のデバイスの時間に対する印加したゲート電圧とドレイン電流の値を示している。まず、 $t=0\text{s}$  では、黒リンのソースドレイン電極間にドレイン電圧  $0.5\text{V}$  が印加され、 $30\ \mu\text{A}$  程度のドレイン電流が流れている。次に、 $t=300\text{s}$  では、 $V_G = -3\text{V}$  の電界効果によるホール蓄積が起こり、キャリア数増加に伴ってドレイン電流の増加が起こる (図 4-2 の 1 参照)。 $t=320\text{s}$  でゲート電圧を開放するとホール濃度が初期  $t=0\text{s}$  の場合に戻るためドレイン電流の値も元に戻る。 $t=500\text{s}$  の場合を見る。このときゲート電圧として  $V_G = -4\text{V}$  の十分大きな値が印加されているため静電効果に加え過電圧による電気化学反応が生じる。 $t=520\text{s}$  では  $t=500\text{s}$  の場合に比べ、ドレイン電流が減少している。これは電気化学反応によって膜厚が減少したため、ソースドレイン電極間の黒リン薄片の抵抗が上昇し、結果としてドレイン電流が減少したと考えられる (図 5-6 の 2 参照)。そして、長い時間過電圧を印加し続けると時間に比例してドレイン電流が減少する ( $t=850\text{s}$ )。すなわち時間に比例して電気化学エッチングにより膜厚が減少していったと考えられる。

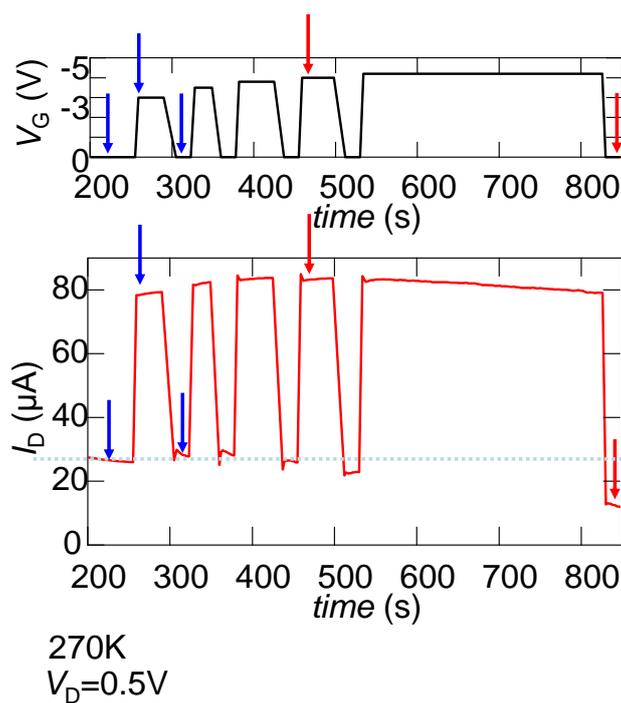
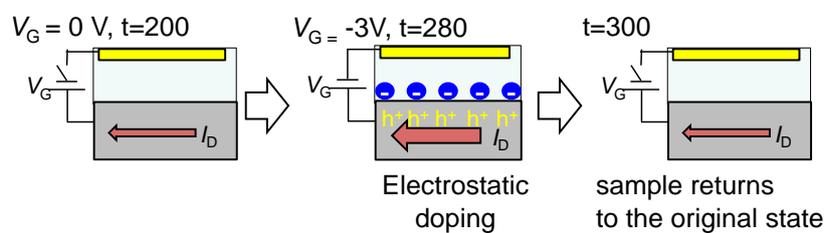


図 5-5 エッチングによるドレイン電流の減少

1. Apply gate bias → Electrostatic doping



2. Apply large gate bias → Electrostatic doping + slow electrochemical etching

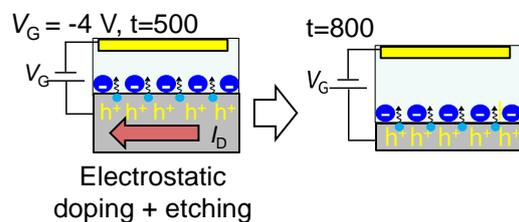


図 5-6 電界効果と電気化学エッチング

### 5.3 仕事関数が小さい電極(Ti)を用いた場合

仕事関数が小さい Ti 電極をソースドレイン電極（黒リンへのコンタクト電極）に用いた場合でのトランジスタ特性とエッチングに対する変化について説明する。このデバイスでは電解液として DEME-TFSI を使用した。まずエッチング前のデバイス特性に注目する（図 5-7 (a)の Before etching）。ゲート電圧  $V_G = -4V$  を印加したところドレイン電流  $I_D$  が増加しており p 型に動作している。逆に正のゲート電圧  $V_G = 4V$  を印加するとドレイン電流  $I_D$  は増加しなかった。次にエッチングによって削られたデバイスに注目する（図 4-3(a)の After etching）。ゲート電圧  $V_G = -4V$  を印加したところドレイン電流  $I_D$  が  $5\mu A$  から  $50\mu A$  まで大きく増加しており  $V_G = 2V$  を印加した場合でも  $13\mu A$  までドレイン電流  $I_D$  が増加した。これは電子・ホール側の両側でトランジスタ動作を示したことを意味する。なお、ホール側のドレイン電流  $I_D$  が増加しだすスレッシュホールド電圧  $V_{th}^h$  は  $-0.9V$  となった。Before etching の膜厚は AFM 測定によって実測した値であり、After etching の膜厚の値はエッチング前後での  $V_G = 0V$  時の黒リンのソースドレイン電極の 2 端子間の抵抗の上昇率から換算して計算している（抵抗値が膜厚の逆数に比例すると仮定している）。エッチングによって膜厚が減少したため、Bulk 内部を流れる電流に比べ On 時 ( $V_G = -4V$ ) に流れる表面電流の割合が増加し On/Off 比が向上したと考えられる（図 5-8）。また膜厚が減少したため電気二重層によって生じるバンド曲がりの影響が増大し、ゲート電圧が正の場合に反転層が生じ、ホール側だけでなく（ゲート電圧がマイナスの場合だけでなく）電子側（ゲート電圧が正の場合）でもドレイン電流が増加したと考えられる（図 5-8）。

次にさらにエッチングを進めた場合について考察する。図 4-3(b)に 2 回目、3 回目のエッチングを行った場合での結果を示す。膜厚は先ほどと同様にソースドレイン間の 2 端子抵抗から算出している。2 回目の  $10nm$  に注目すると、この結果では電子側、ホール側両方でゲート電圧  $V_G$  の印加によってドレイン電流  $I_D$  が  $1\mu A$  から  $6\mu A$  (ホール)、 $9\mu A$  (電子)まで増加している。これは電子、ホール両側でトランジスタ動作が実現していることを意味する。エッチングを進めたことによって表面電流がより支配的になり、電子側、ホール側両方で高い On/Off 比を持ったと考えられる。また、電子側でのゲート電圧の印加によってドレイン電流が上昇しだすゲート電圧  $V_G$  の値(スレッシュホールド電圧)  $V_{th}^e$  と、ホール側でのスレッシュホールド電圧  $V_{th}^h$  の差は  $0.54V$  となった。この値については後ほど考察する。3 回目の  $t = 0 nm$  の極薄状態では、電子側でのみトランジスタ動作し、ホール側では動作しなかった。これも後に考察する。

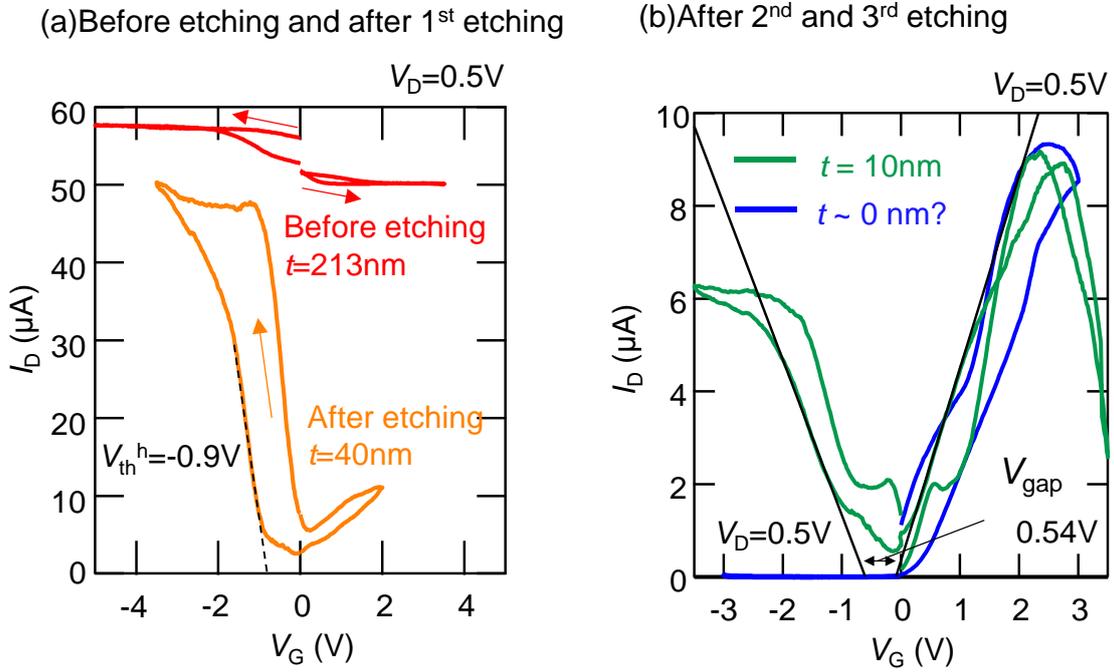


図 5-7 Ti を用いた場合でのトランジスタ特性 (a)エッチング前と 1 回目エッチング後 (b)2 回目、3 回目のエッチング後

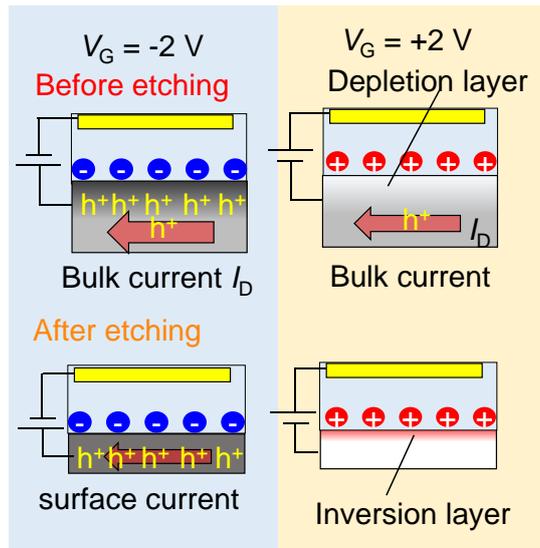


図 5-8 ゲート電圧に対する応答

## 5.4 仕事関数が高い電極(Pd)を用いた場合

仕事関数が高いPdをソースドレイン電極に用いた場合での結果について示す。このデバイスでは電解液としてEMIM-BF<sub>4</sub>を使用した。図5-9にトランジスタ特性の結果を示す。赤がエッチング前、青がエッチングを行っていった最終状態でのトランジスタ特性である。まず、先ほど同様にエッチングを進めていくにつれ $V_G=0V$ でのOFF電流が減少していき、ON/OFF比が増大していく結果が得られた。また全ての場合においてホール側で大きく動作し、OFF時に電流がほぼ流れない極薄での場合(青)でも、Tiの場合と異なりホール側でのみ動作した。

図5-10に図5-9の結果の拡大図を示す。エッチングを進めていくにつれて、ホール側でのスレッショルド電圧 $V_{th}^h$ がマイナス側に拡大していくことがわかる。またわずかに電子側でもドレイン電流 $I_D$ が増加しており、電子ドーピングによるトランジスタ動作が確認された。 $V_{th}^h$ がマイナス側にシフトしていくことで電子側でのスレッショルド電圧 $V_{th}^e$ とホール側でのスレッショルド電圧 $V_{th}^h$ の差 $V_{gap}$ がエッチング1回目、2回目、3回目ですべてそれぞれ0.29V、0.54V、0.76Vとなっており増大していく結果が得られた(図5-10)。この結果については後に議論する。

Ti電極は仕事関数が小さく、一般に電子をキャリアとする半導体に対するオーム性電極として使われる物質である。一方、Au、PdやPtは仕事関数が高く、一般にホールをキャリアとする半導体に対するオーム性電極として使われる。有機半導体ペンタセンではソース・ドレイン電極としてAu電極を使うとp型のトランジスタとして動作するのに対し、Mgなどの仕事関数の小さな電極を使うことでn型のトランジスタとして動作することが報告されている。このソース・ドレイン電極依存性は、電極と半導体のショットキー障壁によって説明される。すなわち、ペンタセンは本来はn型、p型の両極性の動作をすべきだが、金電極ではホール注入に対してのみショットキー障壁が小さく、電子注入にたいしては障壁が起きすぎるためにホール側でしか動作しない。Mg電極はその逆である。本研究で得られたTiでは両極性、Pdではp型動作だけが得られたという結果についても同様に説明することができる。すなわち、Tiはホール、電子ともにそれなりに注入が可能だが、Pdは仕事関数が深すぎるために電子を注入することが難しく、正の電圧でのドレイン電流の増加が観察できなかつたと考えられる。

一方、ソース・ドレイン電極によるスレッショルド電圧の変化については一般的な半導体物理からは説明が難しい。一般にFETのスレッショルド電圧は絶縁体内の欠陥や帯電した不純物の存在、それにゲート電極の仕事関数によって変化することが知られている。電気二重層トランジスタにおいても同様に電解液のなかのイオンの配置やゲート電極によって変化することが考えられるが、本研究のようにソース・ドレイン電極の仕事関数によってスレッショルド電圧が変化することは簡単には説明できない。一つの可能性としては、電解液の電気化学ポテンシャルがゲート電極だけでなく、半導体のすぐ近くにあるソース・ドレイ

ン電極によっても影響されることである。この場合、同じゲート電圧でも黒リンにかかる実効的な電圧は Ti の場合により正の側にずれ、Pd の場合により負の側にずれる。そのため、測定されたような Ti で負、Pd で正の側へのスレッショルド電圧のシフトがおきた可能性がある。

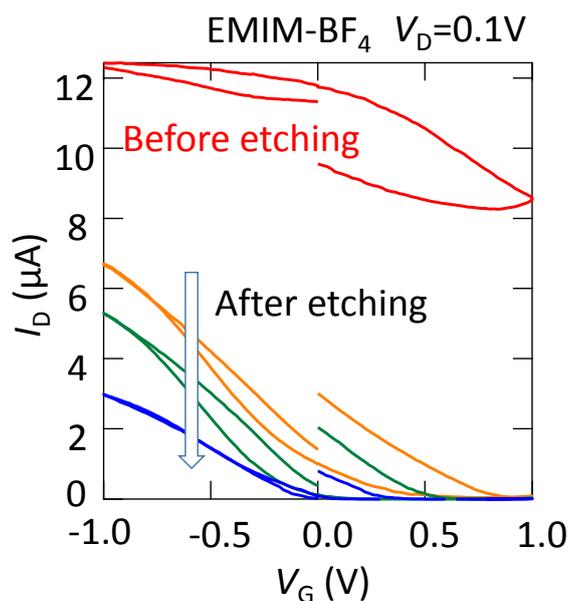


図 5-9 Pd 電極を用いた場合

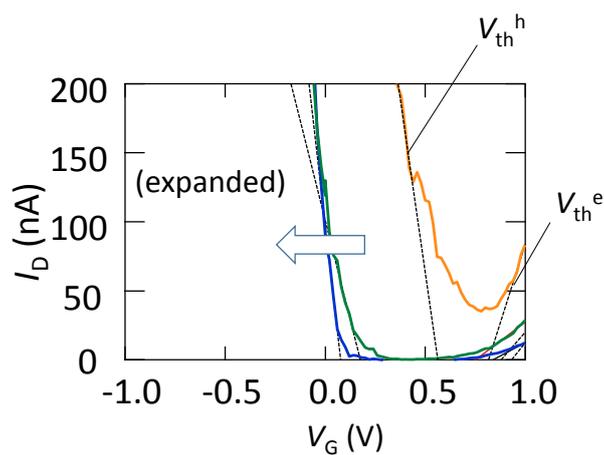


図 5-10 Pd 電極を用いた場合 (拡大)

## 5.5 仕事関数が中位の電極(Cu)を用いた場合

実験的には Ti でスレッシュホールド電圧が小さく、ホールのキャリア注入が起きにくくなっていた。逆に、Pd ではスレッシュホールド電圧が大きく、電子のキャリア注入が起きにくくなっていた。そこで、仕事関数が Ti と Pd の間に位置する Cu を用いることで、電子、ホールの双方に対してキャリア注入障壁が小さなデバイスをつくれるのではないかと考えた。本節では Cu をソース・ドレイン電極に用いた場合の黒リン電気二重層トランジスタの結果を示す。ワイヤーのマスクを用いて簡易的に作成した device 1 と EBL を用いて四端子測定が可能なパターンを作った device 2 の二つのデバイスを作製し、評価した。

### 5.5.1 2端子測定結果 device1

図 5-11 に device1 の 2 端子測定の特性的結果を示す。赤線はエッチング前の結果を示しており、青に向かってエッチングを進めていった場合の各トランジスタ特性を示す。紫が最後のエッチングを行った場合でのトランジスタ特性を示している。最後のエッチングを行った場合での結果を図 5-12 に抜き出した。

Ti の場合と比較して最初から off 時の電流値が大きく、はじめは p 型の動作のみを示す。そこからエッチングを進めていくと、off 時の電流値が減少していく一方で、-1.5 V の電圧を印加した on 状態の電流値は 5  $\mu\text{A}$  から 12  $\mu\text{A}$  へ大きく増加した。これは Ti の場合と同様にデバイスの移動度が上昇したことを示唆している。黒リンの表面をエッチングすることで大気暴露によりダメージを受けた層がなくなり、フレッシュな表面をチャネルとしてデバイス動作することで移動度の向上が起きた可能性がある。また、on 時の電流値は n 型側の +1.5 V のゲート電圧の領域でも同様に起きた。表面の改質が移動度上昇の原因であれば、n 型、p 型のどちらの移動度も同時に上昇してもよく、モデルに一致する結果であると言える。

また、エッチング後のデバイスは全ての場合において極薄の場合(紫)を含めて電子側ホール側の両側でトランジスタ動作を示した。図 5-11 のホール側のスレッシュホールド電圧  $V_{\text{th}}^{\text{h}}$  を見るとエッチング前に -0.1 V だった値が最終的に -1.0 V に変化している。逆に電子側ではスレッシュホールド電圧  $V_{\text{th}}^{\text{e}}$  は初め 0.55 V で最後に 0.4 V となっており、ほぼ変化しなかった。また、最終的にスレッシュホールド電圧の差  $V_{\text{Gap}}$  の値は 1.4 V になった。これらについては後に議論する。

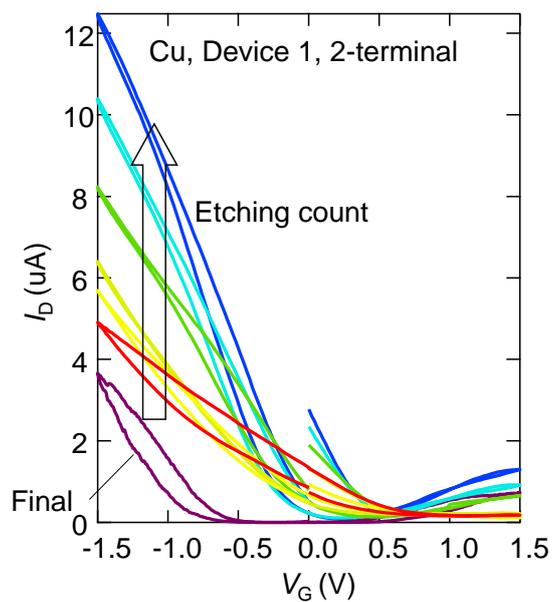


図 5-11 Cu 電極を用いた場合(device1)

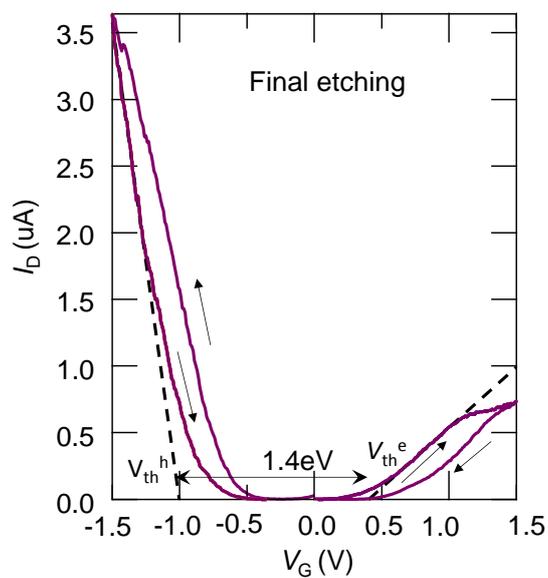


図 5-12 Cu 電極を用いた場合(device1)Final etching 後

### 5.5.2 4端子測定結果

電子線リソグラフィ技術を用いて図 5-13 に示すような形状の 4 端子デバイス device2 を作製し測定を行った。図中、黒リン試料の位置を赤線で、作成したパターンを青線でしめした。また、 $5\mu\text{m}$  のマーカーについても赤線で示した。チャンネルの長さ $L$ と幅 $W$ はそれぞれ  $9.1\mu\text{m}$  と  $8.5\mu\text{m}$  である。図 5-14 に device2 での 2 端子測定の結果を示す。図 5-14 (b) に最後のエッチング 6 回目を行った後のトランジスタ特性の 2 端子測定結果を抜き出してプロットした。device 1 と比較するとエッチング前は off 時の抵抗が高いものの、p, n 両側動作した。また、エッチングが進むとともに device 1 と同様に off 電流の減少と p, n 両方での on 時の電流の増加がみられた。さらに、電子側、ホール側のスレッシュヨルド電圧の差についてもエッチングが進むとともに増大が生じた。

図 5-15 に device2 での 4 端子測定結果を示す。4 端子抵抗の逆数が二端子抵抗では電流に相当する量（電気伝導度）になるため、変化の方向は逆になる。また、off 抵抗を強調するために縦軸を対数スケールでプロットした。4 端子測定でもエッチングにより黒リン結晶の OFF 状態での抵抗が  $30\text{ k}\Omega$  から  $6\text{ M}\Omega$  200 倍に増大する結果が得られた。一方、二端子測定と同様にエッチング後はゲートの正負どちらの印加でも抵抗が減少する両側動作が得られた。特に 5 回目のエッチング後は p 側で 2 桁、n 側でも 1.5 桁の on/off 比が得られた。これにより黒リン電気二重層トランジスタでは、電極抵抗や接触抵抗でなく黒リンそのものの抵抗がゲート電圧に対するキャリア蓄積やエッチングにより変調できていることがわかった。

6 回目の（最後の）エッチングを行ったあとのデバイス特性を図 5-15(b) に示した。VG = -0.5 V から +0.5 V の間では電気伝導度がノイズスケールの範囲内でゼロになった。また、p, n 両側の動作も得られた。電気二重層トランジスタでは後で述べるようにスレッシュヨルド電圧の差が半導体のバンドギャップにほとんど等しいから、この結果は黒リンのバンドギャップが  $1\text{ eV}$  程度に開いたことを意味している。On 時の抵抗は  $25\text{ k}\Omega$  ( $40\mu\text{S}$ ) と 5 回目のエッチング後の測定とそれほど変わらないので、おそらく電圧電極がエッチングによって取れかけてしまったためにノイズが大きくなったのだと考えられる。

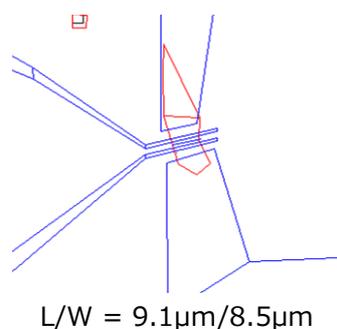


図 5-13 device2-デバイス形状

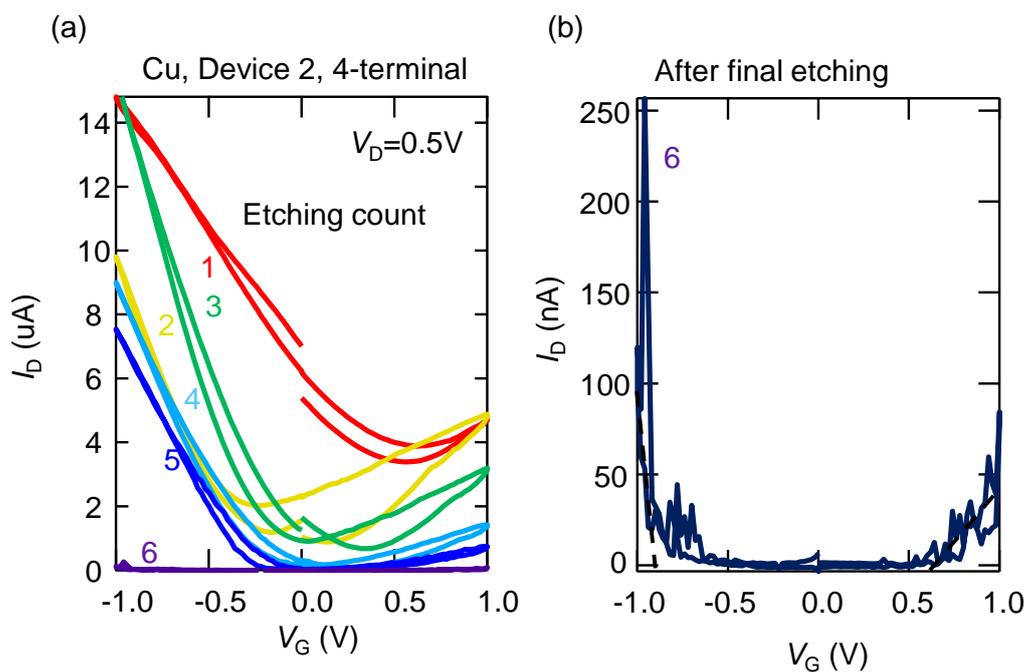


図 5-14 device2(Cu)のトランジスタ特性(a)エッチング前(赤 1)からエッチングを繰り返した後の各デバイス特性(b)最後のエッチングを行った後のデバイス特性

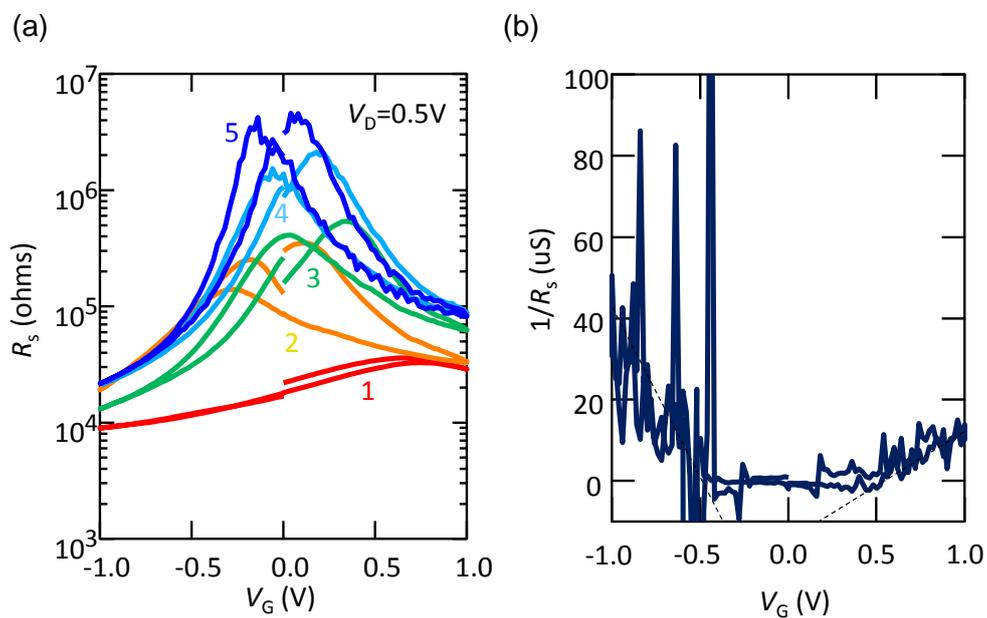


図 5-15 device2(Cu)の4端子測定によるトランジスタ特性(a)シート抵抗表示(b)最後のエッチングを行った後のデバイス特性。コンダクタンスによる表示

図 5-16 にトランジスタ特性の 2 端子測定(a)、4 端子測定結果(b)でのスレッショルド電圧値の外挿の結果を示す。条件を揃えるためにどの場合でもゲート電圧を  $V_G = -1V$  から  $1V$  への掃印した時の結果を使用した。その値を表 2 にまとめた。この表からわかるようにどちらの結果もほぼ同様の値を示しており、エッチングによるスレッショルド電圧の変化は電極抵抗や接触抵抗でなく黒リンそのものの輸送特性として現れている事がわかった。

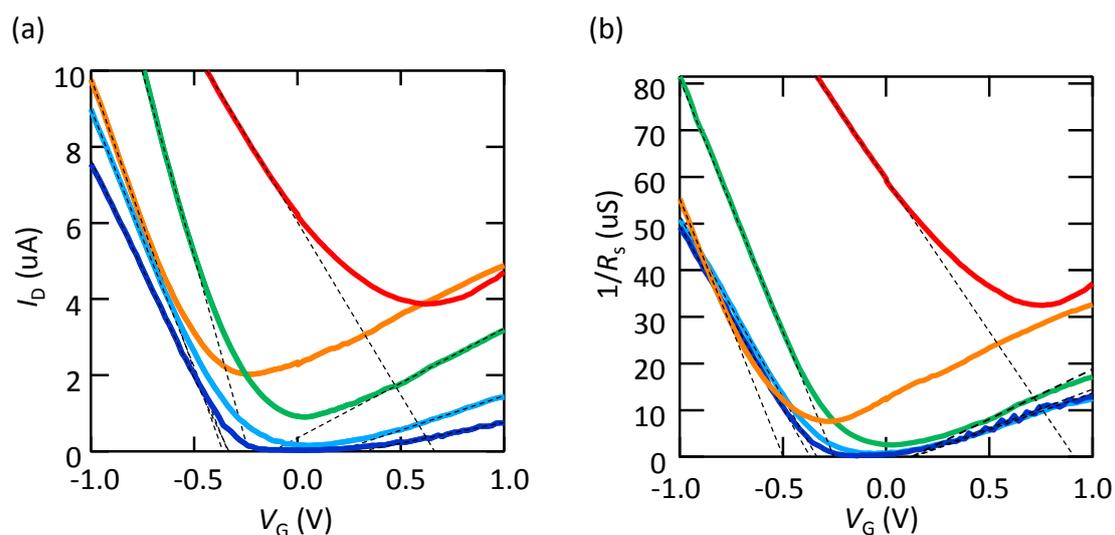


図 5-16 スレッショルド電圧の外挿 (a)2 端子測定結果(b)4 端子測定結果

Etching 回数	$V_T^h$	$V_T^e$	$\Delta V_g$
1	0.66		
2	-0.36		
3	-0.33	-0.24	0.09
4	-0.33	0.20	0.53
5	-0.33	0.30	0.63
6	-0.76	0.72	1.48

Etching 回数	$V_T^h$	$V_T^e$	$\Delta V_g$
1	0.91		
2	-0.50		
3	-0.28	0.12	0.40
4	-0.34	0.13	0.47
5	-0.37	0.13	0.50
6	-0.52	0.48	1.1

表 2 device2 のスレッショルド電圧値(a)2 端子測定結果(b)4 端子測定結果

## 5.6 電極依存性考察

さまざまな電極を用いたトランジスタ特性から得たスレッシュホールド電圧のエッチング回数に対する変化をまとめて議論する。

$I_D$ - $V_G$  特性はどの試料についてもヒステリシスがある。このヒステリシスの一つの原因はゲート電圧と電解液の電気化学ポテンシャルにずれがあり、ゲート電極を変化させても電気化学ポテンシャルがすぐには追従しないためだと考えられる。また測定を繰り返すとともにエッチングが進むため黒リンそのものの膜厚が薄くなってしまふ。一方、ゲート電圧を  $-1.5$  V から  $+1.5$  V に変化させる一回の掃引の間であれば膜厚はほぼ一定だとみなせるし、特に掃引の中間付近のデータを使えば、ゲート電圧の変化に対して電解液の電気化学ポテンシャルの変化は一致する（もしくは比例する）と期待できる。そこで、負の電圧から正の電圧に掃引する一回ずつの  $I_D$ - $V_G$  特性からスレッシュホールド電圧を算出した。

図 5-17 に Ti, Pd, Cu を用いた場合での各スレッシュホールド電圧をプロットした。例えばエッチング前(Etching count 1)のホール側のスレッシュホールド電圧  $V_{th}^h$  を見ると Ti, Cu, Pd でそれぞれ  $-0.85$  V,  $-0.1$  V,  $0.53$  V となっており、この順で大きくなっていることがわかる。電子側でのスレッシュホールド電圧  $V_{th}^e$  も同様に、Ti, Cu, Pd でそれぞれ  $-0.5$  V,  $0.53$  V,  $0.85$  V となっており、この順で大きくなっていることがわかる(Cu は etching count 3 の値)。図 5-17(b) は 4 端子測定を行った device2(Cu) のスレッシュホールド電圧の結果を示しており、先ほど議論したように 2 端子測定、4 端子測定の結果がほぼ同様の特性を示している事がわかる。この結果から、(a) の 2 端子測定の結果も 4 端子測定同様に、黒リンの抵抗変化によるトランジスタ動作の結果を表していると考えられる。

Ti, Pd では膜厚の変化とともにスレッシュホールド電圧が増加、あるいは減少している。一方で Cu ではスレッシュホールド電圧はそれほど変化していない。さきに述べたように、スレッシュホールド電圧の絶対値はゲート電圧の掃引の向きによっても変わってしまう。また、電解液の中のイオン分布などによってもスレッシュホールド電圧は変化することがある。したがって、Ti や Pd でのスレッシュホールド電圧の変化は、こうしたさまざまな要因による誤差のようなものだと考えたほうが良いと思われる。すなわち、スレッシュホールド電圧そのものは掃引の向きやそのほかの要因で  $0.5$  V 程度の範囲で揺れ動く。しかし、Ti, Cu, Pd といった電極の種類によるスレッシュホールド電圧の変化はこの不確かさより大きく変化しており、たしかにソース・ドレイン電極によるスレッシュホールド電圧の変化は起きていると言える。

図 5-18 に 1 原子層から 5 原子層の厚さの極薄の黒リンの価電子帯の頂上と伝導帯の底のバンドの真空準位と各金属の仕事関数を示した。Ti の仕事関数は 5 層の場合の伝導帯と近い値を示し、Cu, Pd と順にエネルギー差が大きくなる。一般に半導体と金属を接合するとショットキー障壁が生じ、そのエネルギー障壁の大きさは半導体の伝導帯と金属のフェルミ準位のエネルギー準位の差で決まる<sup>76)</sup>。よって Ti ではエネルギー障壁の大きさが小さいため、小さなゲート電圧で電荷注入が実現したが、Cu, Pd では、この順に必要なゲート

電圧の値が大きくなったと考えられる。逆にホールの場合、Pd ではその仕事関数が、価電子帯のエネルギー準位よりも小さいため大きなゲート電圧で電荷注入が実現したが、Ti の場合には小さなゲート電圧が必要になったと考えられる。また、Cu はその仕事関数が1~2原子層の厚さの場合でも価電子帯、伝導帯のエネルギー準位との差がどちらに対しても Ti、Pd に比べ小さいため、Cu を用いたデバイスではエッチングを進めて極薄の状態になっても電子、ホール側両側でのトランジスタ動作が実現したと考えられる。

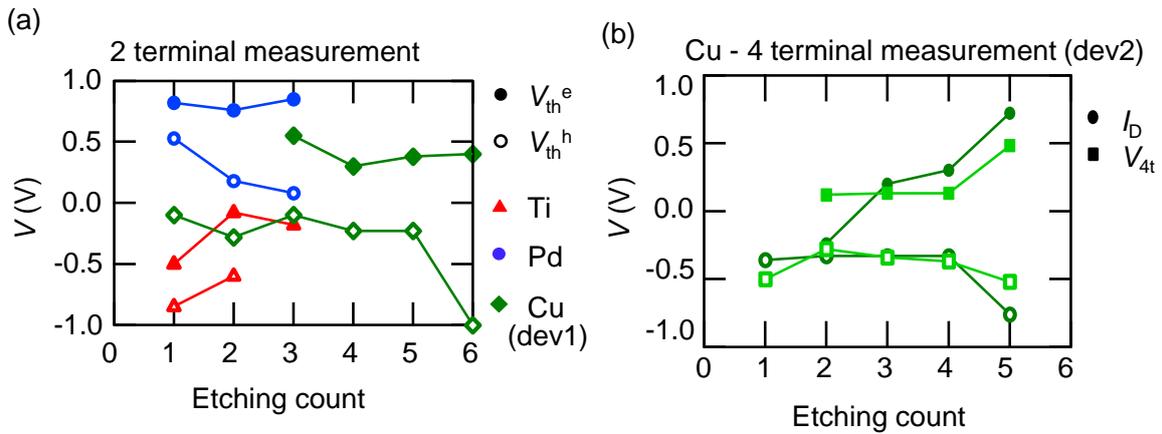


図 5-17 電極毎の電子  $V_{th}^e$ 、ホール側  $V_{th}^h$  のスレッシュヨルド電圧の変化

(a)2 端子測定の結果 (b)4 端子測定を行った device2(Cu)の結果。  $I_D$  は 2 端子測定結果  $V_{4t}$  は 4 端子測定結果を表す。

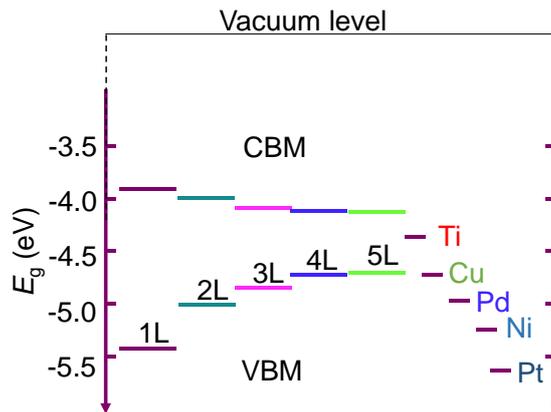


図 5-18 1 Layer から 5 Layer の厚さの黒リンと各金属のエネルギー準位<sup>(77)</sup>の図を参考に作成)

最後にスレッシュホールド電圧の差  $V_{\text{Gap}} = V_{\text{th}}^e - V_{\text{th}}^h$  の意味について考察する。スレッシュホールド電圧そのものは掃引の向きや電解液中のイオン分布など、測定中の一時的な要因で変化する。一方、こうした一時的な要因は p, n 両方のスレッシュホールド電圧に同程度の同じ方向の変化を与えるはずだから、一回の掃引でのスレッシュホールド電圧の差であれば半導体チャネルの物性そのものを反映した安定なパラメータとみなすことができる。

さて、電気二重層トランジスタにおいて、 $C_{\text{EDL}}$  が十分大きいため

$$eV_{\text{Gap}} = \frac{eN_t}{C_{\text{EDL}}} + E_g \cong E_g \quad (5.1)$$

が成立する<sup>78,79)</sup>。ここで  $e$  は素電荷、 $N_t$  は界面準位密度、 $C_{\text{EDL}}$  は電気二重層容量、 $E_g$  はバンドギャップを表す。図 5-19 に各電極デバイスのスレッシュホールド電圧の差  $V_{\text{Gap}} = V_{\text{th}}^e - V_{\text{th}}^h$  をプロットした。エッチング回数とともにスレッシュホールド電圧が比較的大きく変化することに対して、2回～4回程度のエッチングの間、 $V_{\text{Gap}}$  はほとんど変化しないこと、その値も4個のデバイスについて 0.5 V 付近でほとんど変化しないことがわかる。なお、電解液の電気化学ポテンシャルはゲート電極と電解液の間に電位差があるためにゲート電圧より小さくなることが知られており、電解液に参照電極をいれて測定した結果からはゲート電圧の半分程度になることが知られている。したがって、0.5 V 程度の  $V_{\text{Gap}}$  は黒リンの 0.3 V のバンドギャップに対応すると考えられる。

次に、エッチングを進めていくと、最後のエッチングで  $V_{\text{Gap}}$  は 1.0～1.5 V 程度にまで増大した。 $V_{\text{Gap}}$  の 0.6 倍が黒リンのバンドギャップだと考えると、これは 0.6 eV ～ 0.9 eV にバンドギャップが増加したことに対応する。図 5-18 に黒リンの各膜厚に対する先行研究でのバンドギャップの理論計算値を示した。バンドギャップ 0.6 eV～0.9 eV は 2-5 原子層程度の厚さの黒リンに対応する。従って、電気化学エッチングによって黒リンを数原子層にエッチングし、その厚さでトランジスタ動作させることを実現したことがわかった。

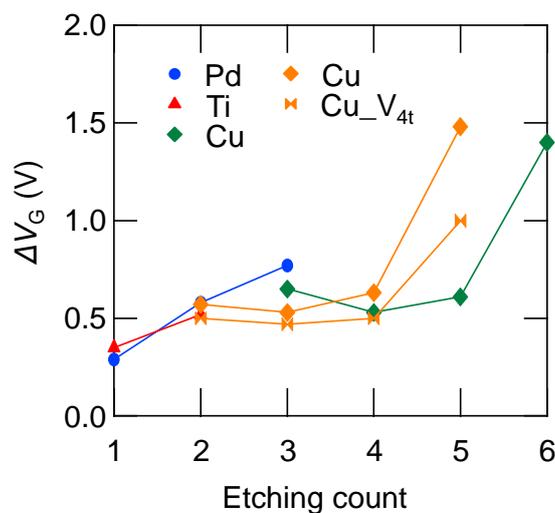


図 5-19 エッチングによるギャップの増大

## 5.7 黒リンデバイスのキャリア移動度

エッチングによって極薄膜に加工された黒リンの移動度の評価について述べる。

まず、device3としてCu電極を用いたホールバー付きのデバイスを作製し、ホール係数を求めた。図5-20は作製したデバイスのトランジスタ特性であり、良好にデバイス動作をしていることを示している。なお、このデバイスではCuを用いたデバイスであるdevice1,2と同様に電解液としてEMIM-BF<sub>4</sub>を使用している。次にこのデバイスにV<sub>G</sub>=-1Vを印加した状態で150Kに冷却し、ホール測定を行いキャリア数を求め(図5-21)、その値と、 $een_{\text{sheet}} = C_{\text{EDL}}V_{\text{G}}$ の式を用いて、EMIM-BF<sub>4</sub>/BP界面のキャパシタンスC<sub>EDL</sub>を求めた。その結果、 $n_{\text{sheet}} = 5.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、 $C_{\text{EDL}} = 67 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ を得た。

device2,3でV<sub>G</sub>=-1Vのキャリア数が同じとして、ホール移動度を求めたものが図5-22になる。device2では最初のエッチングを行った時と、最後のエッチングを行い1,2原子の厚さに加工した時とで、ホール移動度が70cm<sup>2</sup>/Vsとほぼ変わっていないことがわかる。この結果から電気化学エッチングでは黒リンの界面に劣化を及ぼさずに原子数層に加工することができると思われる。

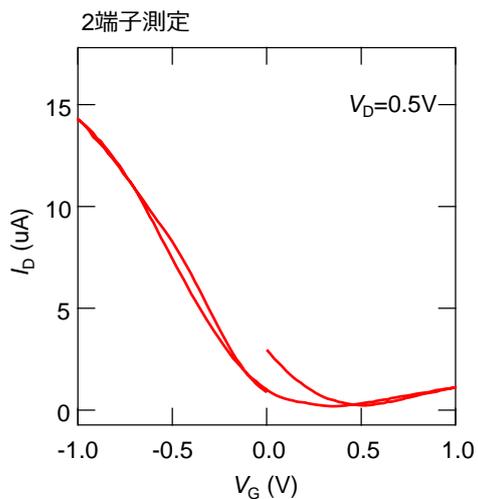


図 5-20 device 3 (Cu)のデバイス特性

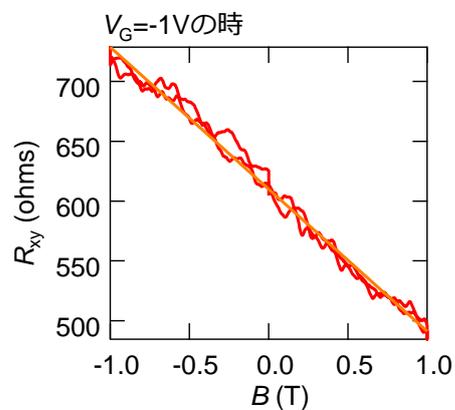


図 5-21 device3 の 150K でのホール測定

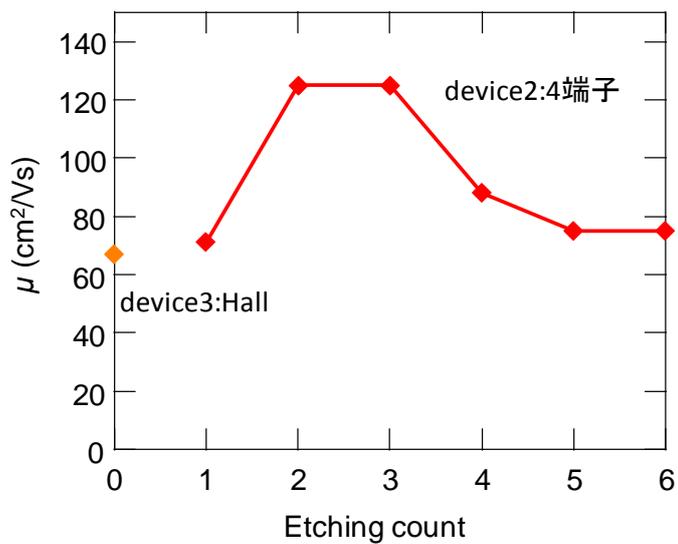


図 5-22 各エッチング回数でのホール移動度

## 5.8 先行研究との比較

表3にこれまで報告されたBP電界効果トランジスタの結果をまとめた。一般に黒リンなどの二次元相乗物質では、薄くなると界面散乱の影響が大きくなるため移動度が小さくなることが知られている。これまでの先行研究と本研究の結果で得られた膜厚と移動度の関係をプロットしたのが図5-23になる。先行研究では10nm以上の膜厚で100~1000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が得られているのに対して、10nm以下になると界面散乱の影響で報告される移動度が小さくなっていき、2nm以下では35と170  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ という値になっている。これに対し、本研究では原子数層という厚さのBPでトランジスタデバイスを実現しただけでなく、75  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ という大きなホール移動度を示すことに成功した。

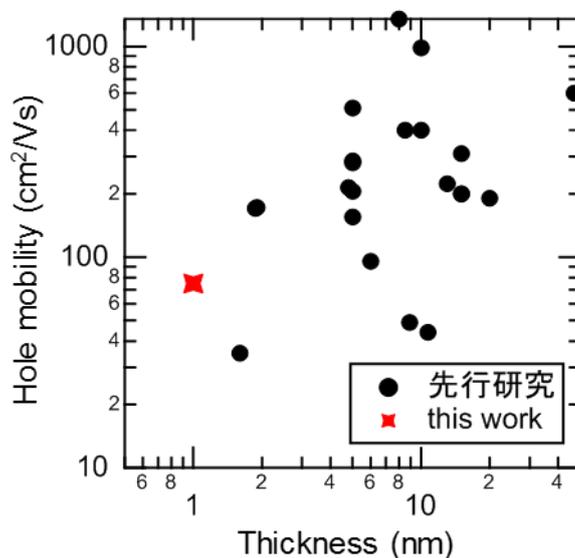


図 5-23 ホール移動度の膜厚依存性

Film thickness (nm)	Gate insulator	hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio for hole	On/Off ratio for electron	Ref
10	SiO <sub>2</sub>	984	-	10 <sup>5</sup>	-	80)
5	SiO <sub>2</sub>	286	-	10 <sup>4</sup>	-	81)
-	SiO <sub>2</sub>	116	-	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	82)
4.8	SiO <sub>2</sub>	214	1	10 <sup>4</sup>	-	83)
5	SiO <sub>2</sub>	205	-	10 <sup>5</sup>	-	84)
-	SiO <sub>2</sub>	300	-	10 <sup>3</sup>	-	85)
-	SiO <sub>2</sub>	100	0.5	10 <sup>3</sup>	10	86)
1.87	SiO <sub>2</sub>	170.5	-	10 <sup>2</sup>	-	87)
5	SiO <sub>2</sub>	155	0.18	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	88)
-	SiO <sub>2</sub>	25.9	-	10 <sup>4</sup>	-	89)
15	SiO <sub>2</sub>	~200	27	-	-	83)
1.6	SiO <sub>2</sub>	35	12	10 <sup>2</sup>	-	90)
3	SiO <sub>2</sub>	-	275	-	10 <sup>5</sup>	91)
31	SiO <sub>2</sub>	-	-	10 <sup>6</sup>	-	92)
8.5	HfO <sub>2</sub>	400	-	10 <sup>3</sup>	-	93)
10.7	HfO <sub>2</sub>	44	-	10 <sup>3</sup>	-	94)
6.4	HfO <sub>2</sub>	-	38	-	10 <sup>2</sup>	95)
10	HfO <sub>2</sub>	-	-	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	96)
15	HfO <sub>2</sub>	200	-	10 <sup>2</sup>	-	97)
11.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	21.9	-	10 <sup>2</sup>	98)
1.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172	38	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	99)
8.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	-	10 <sup>3</sup>	-	100)
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.6	-	10 <sup>4</sup>	-	101)
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	310	89	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	102)
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	223	-	10 <sup>2</sup>	-	103)
~5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280	-	10 <sup>5</sup>	-	104)
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1495(260K)	-	10 <sup>3</sup> (260K)	105)
~47	PMMA or MMA	600	-	10 <sup>2</sup> (180K)	-	106)
20	DEME-TFSI	190(170K)	20(170K)	10 <sup>3</sup>	-	107)
~5	BMPyrr [(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>3</sub> ]	510	-	-	-	108)
-	h-BN	25	0.12	10 <sup>4</sup>	-	109)
-	h-BN	400	-	10 <sup>5</sup>	-	110)
8	h-BN	1350	-	10 <sup>5</sup>	-	111)
~10	h-BN	400	83	-	-	112)

表 3 報告された BP トランジスタ

## 5.9 黒リンの電気二重層トランジスタの開発まとめ

電気化学エッチングの研究では、電気二重層によって生じる強電場を利用することで半導体材料を電気化学的に削り、半導体材料そのものの物性制御を行った。結果として、化学的に不安定な材料である黒リン結晶の膜厚の制御を実現し、その物性値であるバンドギャップの変調に成功した。さらにその黒リン薄片を用いた電子・ホール両側でのトランジスタ動作に成功した。これは黒リンの価電子帯および伝導帯のエネルギー準位両方に対して近い仕事関数を持つ Cu 電極を用いる事で実現した。また異なる仕事関数を持つ Ti, Pd を用いたデバイスを作製し測定することで、スレッショルド電圧が仕事関数の大きさに応じて変化する事が確かめられた。本研究で作製した大きなバンドギャップを持つ極薄膜の黒リンは、光機能材料など多くの分野で応用が期待でき、新機能性の実現に繋がると期待できる。

## 第6章 研究の総括と今後の展望

本研究は、電解質(イオン伝導体)と半導体(電子伝導体)という電気化学的な界面を利用したデバイスである電気二重層トランジスタの機能性向上のために、

1. デバイスの固体化の実現、および固体デバイスのキャリアの蓄積機構の解明、微細化による動作速度向上
2. 界面での電気化学反応を利用したトランジスタ特性の向上と半導体の物性制御を目的として研究を行った。

その結果として、これらの成果を得た。

1. 酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  電気二重層トランジスタの電解液依存性を測定した。その結果として半導体界面に吸着するイオン種およびイオンの配列の不均一性によって電子移動度が増加することがわかった。また金属絶縁体転移を起こすキャリア数はイオン種によらずほぼ同じであることが分かった。
2. 固体リチウムイオン伝導体  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  を用いて全固体電気二重層トランジスタを開発した。従来の固体絶縁膜よりも一桁程度大きな静電容量を持ち、 $10^{14}/\text{cm}^2$  もの高濃度のキャリア蓄積を実現した。過電圧化では Li イオンの入り込みによると考えられる半導体界面への電気化学ドーピングが生じ、デバイス破壊が起こった。微細化によりスイッチング特性が改善し、100Hz 程度でのスイッチングが実現した。
3. 高い On/Off 比を持った両側動作の黒リン電気二重層トランジスタを開発した。また電気化学エッチングにより黒リンの極薄膜化により、半導体物性のもっとも基本的な値であるバンドギャップの制御を、キャリア移動度を低下させずに実現した。

本研究を始めた当時から、酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  やモット絶縁体  $\text{VO}_2$  を用いた電気二重層トランジスタにて、そのスイッチングの機構は酸素欠損によるものという報告がされ、電気二重層トランジスタの動作機構が電界効果なのか電気化学反応なのか、議論が生じていた。また、有機物半導体を用いた電界効果トランジスタや電気二重層トランジスタの研究では、それぞれ使用している絶縁体薄膜の誘電率や電気二重層の静電容量によってキャリア移動度が増加するという報告がされていた。そこで、このグループごとの報告の違いの原因と、有機物以外の半導体でも電解質の違いによりデバイス特性に違いが出るのかを明らかにするために、 $\text{SrTiO}_3$  半導体を対象に電解質依存性を調べた。その結果、研究グループの報告の違いはイオン種の違いではなく半導体界面の欠損などの表面状態に依存することがわかった。しかし一方で、電解質として使用するイオン種によって  $\text{SrTiO}_3$  半導体中の電子移動度が向上することがわかった。ただし同じ電解質を用いた場合でも条件によって極低温での電子移動度が異なるが、これは半導体界面でのイオン配列の不均一性が原因であると示唆された。

なお、この2つの成果は、従来の研究で用いられてきた有機物半導体と異なり、結晶性の良い単結晶で、キャリア移動度の高い酸化物半導体を用い、キャリアの散乱要因を議論する中で明らかになった。また本結果の電解質を選ぶことで電子移動度も向上させることができるという結論は他の半導体にも拡張可能なことが示唆され、さらに電子移動度はさせることができるという結論は、ほかの半導体でも成り立つことが示唆されることに鑑みて本研究は独自性が高く意義深いと考えられる。

以上の電解液の研究を通じて、電解液を用いた場合での  $\text{SrTiO}_3$  トランジスタ特性がかなり明らかになったことから、固体デバイスの開発に着手した。固体電解質を用いたトランジスタとして、H イオン伝導体の多孔質  $\text{SiO}_2$  薄膜や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を用いたデバイスが多く研究されていた。しかし、これらは大気中の水分濃度がデバイス特性に大きく影響するという原理的な問題や蓄積できる可能キャリア数が  $10^{13}/\text{cm}^2$  程度と小さいといった問題があった。さらに従来の研究ではデバイス評価に電気化学インピーダンス法が用いられていたが、結果の解釈が難しく、キャパシタンスの値などを正確に評価するのが困難であった。一方、上記の電解液の研究をとおして培った、縦電圧、横電圧測定可能な4端子デバイスの作製技術、および室温から低温でのデバイス測定技術を組み合わせることで、キャリア移動度、キャリア濃度、電気二重層静電容量などの正確なデバイス評価を実現した。またリチウムイオン電池を研究している他研究室と共同研究をすることで、本研究では固体電解質の製膜技術、デバイス作製技術、デバイス測定技術という難易度の高い3つの技術を有することが可能となった。これにより従来の固体電気二重層トランジスタでは議論されていない半導体中キャリアの散乱要因にまで踏み込んで議論することができた。さらに、従来の無機のトランジスタで 1Hz 程度の報告しかなかったのに対して、チャンネル長を  $1\mu\text{m}$  にまで短くすることで、100Hz までスイッチング速度を向上させることができた。ただし、スイッチの ON と OFF 時で電解質内部のイオンの不均一性によると思われるトランジスタの挙動が観測され、さらなる解明への努力が求められる。

筆者は研究室初めての博士課程生として上記の研究を行ってきたが、これらの研究の成果として、光リソグラフィやドライエッチング技術といった基本的な微細加工技術や、電解液からの脱水や、静電気の除去による不意のデバイス破壊の防止、電気測定時のノイズの除去などといった論文にでない微妙なノウハウを蓄積してきた。そこでより精密な制御が求められる、より挑戦的なテーマとして、黒リンの原子層レベルでの膜厚制御に取り組んだ。新たに研究室として電子線リソグラフィ装置の立ち上げや、基板との粘着性の弱い Cu を用いた微細電極の作製などの障壁があったが、共同で施設利用を行っている研究室との協力や上記技術の蓄積により、最初にまとめたような成果を上げることができた。黒リンは光学測定や、理論計算により単層にするとバンドギャップが大きくなるということが知られている一方で、単層を用いたデバイスは劣化しやすさから実現していない。黒リンは薄膜の製膜が難しく、超音波式による剥離も欠損が多く入るなどの問題があるため、本研究の薄

膜形成法は新たな手法として重要であると考えられる。

このように電気二重層トランジスタに関する学術上および応用上重要な諸課題に対して、知見を集約できことに成功した。さらに、電界効果によるキャリアドープを超えて半導体物性そのものを変調するという新しい機能性の開拓を行った。本研究は SrTiO<sub>3</sub> や黒リン半導体を舞台として行ったが、これらの成果は他の酸化物半導体や、シリセンなどの二次元半導体にも有効であると考えられる。従来の固体絶縁膜を用いたトランジスタには無い制御性を可能とする電気二重層トランジスタにおいて、On/Off 比などのトランジスタ特性の向上や、固体化、高速化、電気化学的な物性制御という、機能性の向上にむけた指針を残したという点で、本研究が電子デバイス開発の進展の上で一定の役割を果たしたと信じる。

最後に、本研究の今後の展望を述べる。

まず、簡単にできる改善案として、固体電解質の研究では、スイッチング特性の研究を行った deviceB,C では半導体基板全体に電解質を製膜したため長距離を移動するイオンのふるまいによると思われる挙動が見られ、動作の安定性を欠く原因となっていた。これに対して、チャンネルごとに電解質を区切る、電解質の膜厚をより薄くするなどによってマクロなイオンの動きを抑えることでのデバイス特性の改善があげられる。また、Li イオンの入り込みによるデバイス破壊が見られたが、Na イオンなどのもう少し大きなイオンを使うことが考えられる。特に電解液を用いた SrTiO<sub>3</sub> トランジスタの例では電気二重層の厚さが大きいほうがより電子移動度が大きくなるという特徴がみられたため、固体の場合でも Na を使うことでよりトランジスタ特性が向上することが期待される。

現在、電気二重層トランジスタをはじめ、イオンを用いた電子デバイスが、イオントロンクスとして分野が広がりつつあり、特にイオンの脱挿入によって半導体の光電子物性を大きく制御したという研究が、WO<sub>2</sub> 薄膜をはじめとして報告されている。このようなデバイスに対して、本研究の固体電解質の知見を用いることで、全固体デバイスで、かつ大きく光電子物性を変えるデバイスが実現できると考えられる。

次に、黒リンデバイスの研究では、デバイスの低温測定が課題として残されている。特に黒リンは、薄膜に 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> 程度の電子ドープをすることで超伝導転移することや、半金属化に伴うトポロジカル相転移などが理論的に予測されており、電気輸送特性により測定が実現すれば大きなインパクトがあり、現象が起きるそのキャリア濃度は本研究の電気化学エッチング技術により十分実現できる測定だと考えられる。また、電気二重層トランジスタでは、各電極への印加電圧値を調節する事で、チャンネル内部に pn 接合を作れることが知られている。また黒リンは単層からバルクまでのすべての膜厚で直接遷移型の半導体であるから、黒リン薄膜をもちいた pn 接合の実現ができれば、光学デバイスとしても大きなインパクトを与えることができると考えられる。また本研究のエッチング法の特徴は、加工する

黒リン剥片の大きさを原理的には無限に大きくすることができるという特徴を持つ。そのため受光部分を大きくできることからフォトニック結晶を組み合わせた層状物質と相性がよく、新たな光デバイスの実現も考えられる。特に、現在用いられている光スイッチは、加熱式の Si 導波路のもので、数 ms でスイッチングされている。これは今ある電気二重層ゲートのスイッチング速度で対応可能な速度である。よって電気二重層トランジスタの大きな光物性制御により、新しい実用デバイスの開拓が期待される。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたって、多くの方にお世話になりました。簡単に紹介させて頂くとともに、感謝の意を表します。

東京大学大学院総合文化研究科の上野和紀先生には、本研究を行なう機会を与えて頂きました。修士に進学してから数えて5年に亘り、研究のイロハや、人生の価値観からお酒の飲み方まで多くのことを教えて頂き大変感謝しております。博士課程の学生として至らぬ点も数多くあったと思いますが、根気強くご指導いただき、大変ありがとうございました。初めての博士課程生として研究室の立ち上げに関われたことは大変光栄な事だと思っております。

国立研究開発法人物質・材料研究機構：NIMSの大西剛博士には、本研究に必要な a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 薄膜の製膜を快く引き受けていただき大変有難うございました。氏の薄膜の高いイオン伝導度と良い絶縁性のおかげで EDLT デバイスが簡単に動いたときは、この研究生活の中で特に感動した瞬間でした。

東京工業大学フロンティア材料研究所の笹川崇男博士、高橋敬成さんには高品質な黒リン単結晶を提供頂きました。この単結晶なしに高性能な原子層トランジスタはありえませんでした。大変有難うございました。

低温サブセンターの松葉健博士には、実験に欠かせない冷媒の液体 He, N<sub>2</sub> を提供していただきました。うっかりと事前申請を忘れてお願いに行ったことが数え切れないほどありましたが、いつも笑顔で He を提供してくださいました。

2017年に着任された同研究室助教の片山さんは研究の悩みからプライベートなことまで相談に乗ってくださり、一年間本当にお世話になりました。研究室の先輩である林昭悟さん、同期の清河文雄君とは研究室立ち上げを通して楽しい大学院生活を送ることができました。二人の社交的な性格には見習うものが数多くありました。また、後輩である大友圭輔君、中澤新悟君、土井聖将君、河野駿介君、長沼志昌君、荒木友輔君、山内遼斗君には、先輩ながら数多くの事で手助け頂きました。良い先輩であったかはわかりませんが、多くの点で支えていただき、ありがとうございました。

また、同研究科の小野瀬佳文准教授、前田京剛教授、堀田知佐准教授、深津晋教授には、本論文の審査にあたり本論文の副査として貴重なお時間を頂き感謝しております。特に、小野瀬先生には大学院への入学時から博士課程を通してゼミなどを通じて沢山のご指導を頂きました、ありがとうございました。

最後に、博士課程までの長い間支えて下さった両親と、論文執筆中、生活面や精神面で支えてくれた和歌子さんに感謝いたします。

## 第7章 References

- 1) H.W. Du, X. Lin, Z.M. Xu and D.W. Chu: *Journal of Materials Science*. **50** [17](2015)5641.
- 2) I. Ferain, C.A. Colinge and J.P. Colinge: *Nature*. **479** [7373](2011)310.
- 3) 大塚 利行, 加納 健司, 桑畑 進: *ベネシク電気化学* (化学同人, 京都, 2000).
- 4) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki: *Nature Materials*. **7** [11](2008)855.
- 5) H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa: *Applied Physics Letters*. **91** [8](2007).
- 6) H. Shimotani, T. Kanbara, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi and H. Kataura: *Applied Physics Letters*. **88** [7](2006)3.
- 7) 小久保 尚, 渡邊 正義: *化学と教育*. **60** [3](2012)122.
- 8) 北爪 智哉, 淵上 寿雄, 沢田 英夫, 伊藤 敏幸: *イオン液体 : 常識を覆す不思議な塩* (コロナ社, 東京, 2005) pp. viii.
- 9) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H.T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki: *Nature Nanotechnology*. **6** [7](2011)408.
- 10) M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa and Y. Tokura: *Nature*. **487** [7408](2012)459.
- 11) G. Dubuis, A.T. Bollinger, D. Pavuna and I. Bozovic: *Journal of Applied Physics*. **111** [11](2012).
- 12) J.T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H.T. Yuan, H. Shimotani and Y. Iwasa: *Nature Materials*. **9** [2](2010)125.
- 13) H.T. Yuan, H. Shimotani, J.T. Ye, S. Yoon, H. Aliah, A. Tsukazaki, M. Kawasaki and Y. Iwasa: *Journal of the American Chemical Society*. **132** [51](2010)18402.
- 14) H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa: *Advanced Functional Materials*. **19** [7](2009)1046.
- 15) L. Herlogsson, Y.Y. Noh, N. Zhao, X. Crispin, H. Sirringhaus and M. Berggren: *Advanced Materials*. **20** [24](2008)4708.
- 16) J.H. Cho, J. Lee, Y. He, B. Kim, T.P. Lodge and C.D. Frisbie: *Advanced Materials*. **20** [4](2008)686.
- 17) J. Jiang, M.Z. Dai, J. Sun, B. Zhou, A.X. Lu and Q. Wan: *Journal of Applied Physics*. **109** [5](2011).
- 18) W. Dou, J. Sun, J. Jiang, A. Lu and Q. Wan: *Japanese Journal of Applied Physics*. **49** [11](2010).
- 19) J. Jiang, Q. Wan, J. Sun and A. Lu: *Applied Physics Letters*. **95** [15](2009).

- 20) J. Jiang, J. Sun, B. Zhou, A. Lu and Q. Wan: Applied Physics Letters. **97** [5](2010).
- 21) J. Jiang, M. Dai, J. Sun, B. Zhou, A. Lu and Q. Wan: Journal of Applied Physics. **109** [5](2011).
- 22) H. Liu, J. Sun, Q. Tang and Q. Wan: Journal of Physical Chemistry C. **114** [28](2010)12316.
- 23) A. Lu, J. Sun, J. Jiang and Q. Wan: Applied Physics Letters. **95** [22](2009).
- 24) J. Sun, Q. Wan, A. Lu and J. Jiang: Applied Physics Letters. **95** [22](2009).
- 25) G. Wu, H. Zhang, J. Zhou, A. Huang and Q. Wan: Journal of Materials Chemistry C. **1** [36](2013)5669.
- 26) G. Wu, X. Wan, Y. Yang and S. Jiang: Journal of Physics D-Applied Physics. **47** [49](2014).
- 27) L.Q. Zhu, J. Sun, G.D. Wu, H.L. Zhang and Q. Wan: Nanoscale. **5** [5](2013)1980.
- 28) T. Tsuchiya, K. Terabe and M. Aono: Applied Physics Letters. **103** [7](2013).
- 29) T. Tsuchiya, M. Ochi, T. Higuchi, K. Terabe and M. Aono: Acs Applied Materials & Interfaces. **7** [22](2015)12254.
- 30) T. Tsuchiya, M. Ochi, T. Higuchi and K. Terabe: Japanese Journal of Applied Physics. **55** [6](2016).
- 31) K. Ueno: Japanese Journal of Applied Physics. **52** [11](2013).
- 32) J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson: Journal of Power Sources. **43** [1-3](1993)103..
- 33) K. Ueno, I.H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura and H. Takagi: Applied Physics Letters. **83** [9](2003)1755.
- 34) K. Ueno, H. Shimotani, Y. Iwasa and M. Kawasaki: Applied Physics Letters. **96** [25](2010).
- 35) K. Fujiwara, T. Ichimura and H. Tanaka: Advanced Materials Interfaces. **1** [3](2014).
- 36) T. Ichimura, K. Fujiwara and H. Tanaka: Scientific Reports. **4** (2014).
- 37) M. Chhowalla, D. Jena and H. Zhang: Nature Reviews Materials. **1** [11](2016).
- 38) A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A.K. Geim: Nano Letters. **11** [6](2011)2396.
- 39) L.K. Li, Y.J. Yu, G.J. Ye, Q.Q. Ge, X.D. Ou, H. Wu, D.L. Feng, X.H. Chen and Y.B. Zhang: Nature Nanotechnology. **9** [5](2014)372.
- 40) G.H. Lee, Y.J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C.H. Lee, M.S. Choi, D.Y. Lee, C. Lee, W.J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim and J. Hone: Acs Nano. **7** [9](2013)7931.
- 41) W.Z. Bao, X.H. Cai, D. Kim, K. Sridhara and M.S. Fuhrer: Applied Physics Letters. **102**

- [4](2013).
- 42) J. Pu, Y. Yomogida, K.K. Liu, L.J. Li, Y. Iwasa and T. Takenobu: *Nano Letters*. **12** [8](2012)4013.
- 43) T. Low, A.S. Rodin, A. Carvalho, Y.J. Jiang, H. Wang, F.N. Xia and A.H.C. Neto: *Physical Review B*. **90** [7](2014).
- 44) A. Castellanos-Gomez: *Journal of Physical Chemistry Letters*. **6** [21](2015)4280.
- 45) F.N. Xia, H. Wang and Y.C. Jia: *Nature Communications*. **5** (2014).
- 46) A.N. Rudenko and M.I. Katsnelson: *Physical Review B*. **89** [20](2014).
- 47) D. Akinwande, N. Petrone and J. Hone: *Nature Communications*. **5** (2014).
- 48) J.S. Qiao, X.H. Kong, Z.X. Hu, F. Yang and W. Ji: *Nature Communications*. **5** (2014).
- 49) A. Favron, E. Gaufres, F. Fossard, A.L. Phaneuf-L'Heureux, N.Y.W. Tang, P.L. Levesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur and R. Martel: *Nature Materials*. **14** [8](2015)826.
- 50) J.S. Kim, Y.N. Liu, W.N. Zhu, S. Kim, D. Wu, L. Tao, A. Dodabalapur, K. Lai and D. Akinwande: *Scientific Reports*. **5** (2015).
- 51) T. Yang, B.J. Dong, J.Z. Wang, Z.D. Zhang, J. Guan, K. Kuntz, S.C. Warren and D. Tomanek: *Physical Review B*. **92** [12](2015).
- 52) K.L. Utt, P. Rivero, M. Mehboudi, E.O. Harriss, M.F. Borunda, A.A.P. SanJuan and S. Barraza-Lopez: *Acs Central Science*. **1** [6](2015)320.
- 53) A. Ziletti, A. Carvalho, D.K. Campbell, D.F. Coker and A.H.C. Neto: *Physical Review Letters*. **114** [4](2015).
- 54) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: *Journal of the American Chemical Society*. **130** [11](2008)3296.
- 55) S. Haindl, M. Kidszun, S. Oswald, C. Hess, B. Buchner, S. Kolling, L. Wilde, T. Thersleff, V.V. Yurchenko, M. Jourdan, H. Hiramatsu and H. Hosono: *Reports on Progress in Physics*. **77** [4](2014).
- 56) F.C. Hsu, J.Y. Luo, K.W. Yeh, T.K. Chen, T.W. Huang, P.M. Wu, Y.C. Lee, Y.L. Huang, Y.Y. Chu, D.C. Yan and M.K. Wu: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **105** [38](2008)14262.
- 57) S.Y. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z.R. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D.F. Xu, Q. Fan, H.C. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X.C. Lai, T. Xiang, J.P. Hu, B.P. Xie and D.L. Feng: *Nature Materials*. **12** [7](2013)634.
- 58) D.F. Liu, W.H. Zhang, D.X. Mou, J.F. He, Y.B. Ou, Q.Y. Wang, Z. Li, L.L. Wang, L. Zhao, S.L. He, Y.Y. Peng, X. Liu, C.Y. Chen, L. Yu, G.D. Liu, X.L. Dong, J. Zhang, C.T. Chen, Z.Y. Xu, J.P. Hu, X. Chen, X.C. Ma, Q.K. Xue and X.J. Zhou: *Nature Communications*. **3** (2012).

- 59) S.L. He, J.F. He, W.H. Zhang, L. Zhao, D.F. Liu, X. Liu, D.X. Mou, Y.B. Ou, Q.Y. Wang, Z. Li, L.L. Wang, Y.Y. Peng, Y. Liu, C.Y. Chen, L. Yu, G.D. Liu, X.L. Dong, J. Zhang, C.T. Chen, Z.Y. Xu, X. Chen, X. Ma, Q.K. Xue and X.J. Zhou: *Nature Materials*. **12** [7](2013)605.
- 60) J. Shiogai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima and A. Tsukazaki: *Nature Physics*. **12** [1](2016)42.
- 61) D.W. Reagor and V.Y. Butko: *Nature Materials*. **4** [8](2005)593.
- 62) G. Khalsa and A.H. MacDonald: *Physical Review B*. **86** [12](2012).
- 63) K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa and Y. Maeno: *Physical Review B*. **89** [2](2014).
- 64) M.Y. Li, T. Graf, T.D. Schladt, X. Jiang and S.S.P. Parkin: *Physical Review Letters*. **109** [19](2012).
- 65) S.W. Zeng, W.M. Lu, Z. Huang, Z.Q. Liu, K. Han, K. Gopinadhan, C.J. Li, R. Guo, W.X. Zhou, H.J.H. Ma, L.K. Jian, T. Venkatesan and Ariando: *Acs Nano*. **10** [4](2016)4532.
- 66) P. Gallagher, M. Lee, T.A. Petach, S.W. Stanwyck, J.R. Williams, K. Watanabe, T. Taniguchi and D. Goldhaber-Gordon: *Nature Communications*. **6** (2015).
- 67) R.J. Klein, S.H. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby and J. Runt: *Journal of Chemical Physics*. **124** [14](2006).
- 68) Y. Lee, C. Clement, J. Hellerstedt, J. Kinney, L. Kinnischtzke, X. Leng, S.D. Snyder and A.M. Goldman: *Physical Review Letters*. **106** [13](2011).
- 69) O.N. Tufte and P.W. Chapman: *Physical Review*. **155** [3](1967)796.
- 70) Y. Xia, J.H. Cho, B. Paulsen, C.D. Frisbie and M.J. Renn: *Applied Physics Letters*. **94** [1](2009).
- 71) Y. Sato, K. Doi, Y. Katayama and K. Ueno: *Japanese Journal of Applied Physics*. **56** [5](2017).
- 72) S. Ono, K. Miwa, S. Seki and J. Takeya: *Applied Physics Letters*. **94** [6](2009).
- 73) R.C. Neville, C.A. Mead and Hoeneise.B: *Journal of Applied Physics*. **43** [5](1972)2124.
- 74) M.A. Carpenter, C.J. Howard, K.S. Knight and Z. Zhang: *Journal of Physics-Condensed Matter*. **18** [48](2006)10725.
- 75) M. Itoh and R.P. Wang: *Applied Physics Letters*. **76** [2](2000)221.
- 76) S.M. Sze, 南日 康夫, 川辺 光央, 長谷川 文夫: *半導体デバイス : 基礎理論とプロセス技術* (産業図書, 東京, 1987) pp. vi.
- 77) Y.Q. Cai, G. Zhang and Y.W. Zhang: *Scientific Reports*. **4** (2014).
- 78) J.T. Ye, M.F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H.T. Yuan, H. Shimotani, A.F. Morpurgo and Y. Iwasa: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **108** [32](2011)13002.

- 79) D. Braga, I.G. Lezama, H. Berger and A.F. Morpurgo: *Nano Letters*. **12** [10](2012)5218.
- 80) L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen and Y. Zhang: *Nature Nanotechnology*. **9** [5](2014)372.
- 81) H. Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek and P.D. Ye: *Acs Nano*. **8** [4](2014)4033.
- 82) S. Das, W. Zhang, M. Demarteau, A. Hoffmann, M. Dubey and A. Roelofs: *Nano Letters*. **14** [10](2014)5733.
- 83) D. Xiang, C. Han, J. Wu, S. Zhong, Y. Liu, J. Lin, X.-A. Zhang, W.P. Hu, B. Oezylmaz, A.H. Castro Neto, A.T.S. Wee and W. Chen: *Nature Communications*. **6** (2015).
- 84) F. Xia, H. Wang and Y. Jia: *Nature Communications*. **5** (2014).
- 85) S.P. Koenig, R.A. Doganov, H. Schmidt, A.H. Castro Neto and B. Oezylmaz: *Applied Physics Letters*. **104** [10](2014).
- 86) M. Buscema, D.J. Groenendijk, S.I. Blanter, G.A. Steele, H.S.J. van der Zant and A. Castellanos-Gomez: *Nano Letters*. **14** [6](2014)3347.
- 87) Y. Du, H. Liu, Y. Deng and P.D. Ye: *Acs Nano*. **8** [10](2014)10035.
- 88) M.V. Kamalakar, B.N. Madhushankar, A. Dankert and S.P. Dash: *Small*. **11** [18](2015)2209.
- 89) J. Kang, J.D. Wood, S.A. Wells, J.-H. Lee, X. Liu, K.-S. Chen and M.C. Hersam: *Acs Nano*. **9** [4](2015)3596.
- 90) A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J.O. Island, K.L. Narasimha-Acharya, S.I. Blanter, D.J. Groenendijk, M. Buscema, G.A. Steele, J.V. Alvarez, H.W. Zandbergen, J.J. Palacios and H.S.J. van der Zant: *2d Materials*. **1** [2](2014).
- 91) D.J. Perello, S.H. Chae, S. Song and Y.H. Lee: *Nature Communications*. **6** (2015).
- 92) Y.Q. Ma, C.F. Shen, A.Y. Zhang, L. Chen, Y.H. Liu, J.H. Chen, Q.Z. Liu, Z. Li, M.R. Amer, T. Nilges, A.N. Abbas and C.W. Zhou: *Acs Nano*. **11** [7](2017)7126. [in English].
- 93) H. Wang, X. Wang, F. Xia, L. Wang, H. Jiang, Q. Xia, M.L. Chin, M. Dubey and S.-j. Han: *Nano Letters*. **14** [11](2014)6424.
- 94) N. Haratipour, M.C. Robbins and S.J. Koester: *Ieee Electron Device Letters*. **36** [4](2015)411.
- 95) N. Haratipour and S.J. Koester: *Ieee Electron Device Letters*. **37** [1](2016)103.
- 96) N. Haratipour, S. Namgung, R. Grassi, T. Low, S.H. Oh and S.J. Koester: *Ieee Electron Device Letters*. **38** [5](2017)685.
- 97) T.Y. Li, Z.F. Zhang, X.F. Li, M.Q. Huang, S.C. Li, S.M. Li and Y.Q. Wu: *Applied Physics Letters*. **110** [16](2017)3. [in English].
- 98) N. Youngblood, C. Chen, S.J. Koester and M. Li: *Nature Photonics*. **9** [4](2015)247.

- 99) S. Das, M. Demarteau and A. Roelofs: *Acs Nano*. **8** [11](2014)11730.
- 100) J.D. Wood, S.A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V.K. Sangwan, X. Liu, L.J. Lauhon, T.J. Marks and M.C. Hersam: *Nano Letters*. **14** [12](2014)6964.
- 101) H. Liu, A.T. Neal, M. Si, Y. Du and P.D. Ye: *Ieee Electron Device Letters*. **35** [7](2014)795.
- 102) W. Zhu, M.N. Yogeesh, S. Yang, S.H. Aldave, J.-S. Kim, S. Sonde, L. Tao, N. Lu and D. Akinwande: *Nano Letters*. **15** [3](2015)1883.
- 103) W. Zhu, S. Park, M.N. Yogeesh, K.M. McNicholas, S.R. Bank and D. Akinwande: *Nano Letters*. **16** [4](2016)2301.
- 104) L. Li, M. Engel, D.B. Farmer, S.-j. Han and H.S.P. Wong: *Acs Nano*. **10** [4](2016)4672.
- 105) A. Prakash, Y. Cai, G. Zhang, Y.-W. Zhang and K.-W. Ang: *Small*. **13** [5](2017).
- 106) V. Tayari, N. Hemsworth, I. Fakih, A. Favron, E. Gaufres, G. Gervais, R. Martel and T. Szkopek: *Nature Communications*. **6** (2015).
- 107) Y. Saito and Y. Iwasa: *Acs Nano*. **9** [3](2015)3192.
- 108) S. Das, W. Zhang, L.R. Thoutam, Z. Xiao, A. Hoffmann, M. Demarteau and A. Roelofs: *Ieee Electron Device Letters*. **36** [6](2015)621.
- 109) M. Buscema, D.J. Groenendijk, G.A. Steele, H.S.J. van der Zant and A. Castellanos-Gomez: *Nature Communications*. **5** (2014).
- 110) N. Gillgren, D. Wickramaratne, Y. Shi, T. Espiritu, J. Yang, J. Hu, J. Wei, X. Liu, Z. Mao, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Bockrath, Y. Barlas, R.K. Lake and C.N. Lau: *2d Materials*. **2** [1](2015).
- 111) X. Chen, Y. Wu, Z. Wu, Y. Han, S. Xu, L. Wang, W. Ye, T. Han, Y. He, Y. Cai and N. Wang: *Nature Communications*. **6** (2015).
- 112) L. Li, G.J. Ye, V. Tran, R. Fei, G. Chen, H. Wang, J. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Yang, X.H. Chen and Y. Zhang: *Nature Nanotechnology*. **10** [7](2015)608.