

2P059

周波数変調 AFM による イオン液体/ルブレ単結晶電気化学界面の高分解能局所構造観察

(阪大院基礎工¹, 阪大産研²)

原 援又¹, 原田 朋宏¹, 今西 哲士¹, 横田 泰之¹, 植村 隆文², 竹谷 純一², 福井 賢一¹

High resolution observation at the potential-applied ionic liquid/rubrene single crystal interface

(Grad. School Engineer. Sci. Osaka Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.²)

H. Hara¹, T. Harada¹, A. Imanishi¹, Y. Yokota¹, T. Uemura², J. Takeya², K. Fukui¹

【序】

近年、有機電界効果トランジスタ(OFET)を始めとした、軽量、柔軟、低コストなど、有機材料の特徴を生かした電子デバイスの実用化が検討されている。特にルブレ単結晶半導体とイオン液体を利用した電気化学 OFET は、イオン液体/ルブレ界面に電気二重層を形成することで低電力の高速動作が可能となることが分かっており^[1]、この界面の微視的理解により更なる性能向上が期待される。これまで、我々は周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて、イオン液体中でグラファイトやマイカなど原子レベルで平均かつ均質な表面上にイオン液体分子からなる固体的な構造が不均一な厚みで形成することを明らかにしており^[2]、このような構造がルブレとの界面でも形成しているかを明らかにし、OFET 動作への影響を検討する必要があると考えた。そこで本研究では FM-AFM を用いてイオン液体/ルブレ単結晶界面の局所構造の観察を行った。さらに、実際のトランジスタ動作環境下における界面について知見を得るため、電気化学 FM-AFM を用いて界面状態の印加電圧依存性を検討した。

【実験】

実験には、Agilent Technology 製の AFM: PicoScan2500 をベースとして開発した EC-FM-AFM^[3]を用いた。試料は、ガラス基板に貼り付けたルブレ単結晶に BMIM-TFSI イオン液体を滴下したものを使用し、カンチレバーは背面 Au コートの Si 製カンチレバー(PPP-NCHAuD、NanoSensors、バネ定数 40 N/m)を用いて測定した。EC-FM-AFM の場合には、動作電極として金基板上にルブレを貼り合わせたものを用い、参照電極と対電極にはそれぞれアニール処理後の金線と白金線を用いた(図 1)。

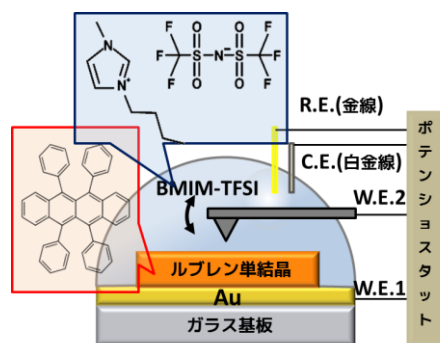


図 1. 電気化学環境下での FM-AFM 測定

【結果と考察】

大気中観察でほとんどステップが観測できない平坦なルブレ単結晶を、典型的なイオン液体である BMIM-TFSI 中で FM-AFM 観察を行った。すると、広領域でルブレ 1 層分に対応する 1.4 nm のステップ構造が多数観察された(図 2(a))。また、狭領域では分子スケールの周期構造が観察され(図 2(b))、この周期構造はルブレ結晶の分子配列と良い一致を示した(図 2(c)、(d))。この像は、湊らによる超高真空中の NC-AFM によるルブレ単結晶表面の観察結果とも良く対応する^[3]。よって、FM-AFM で観察されているのはルブレ表面であり、グラファイトやマイカ上で確認されたようなイオン液体の固体的な層は、ルブレとの界面には形成していないと考えられる。

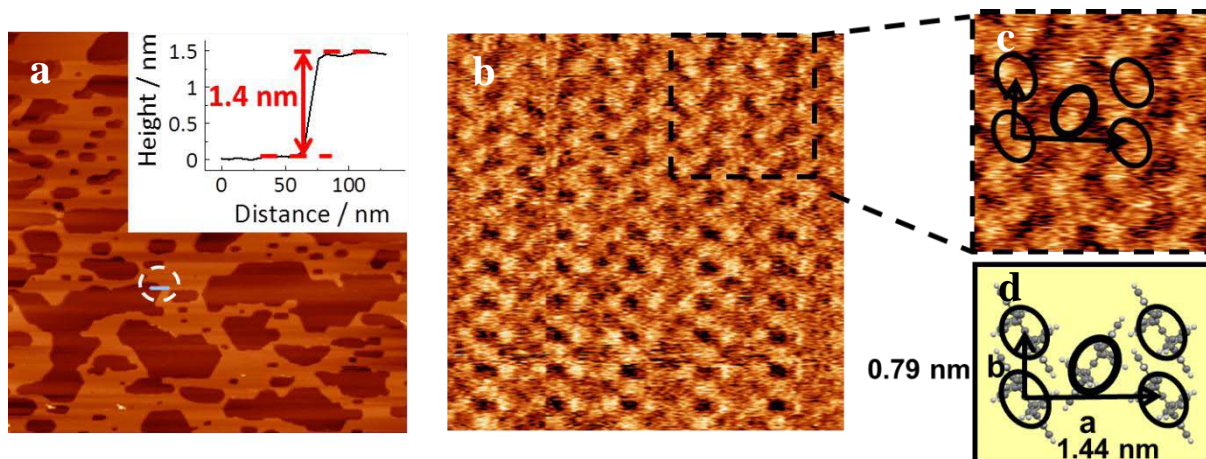


図 2. BMIM-TFSI/ルブレ(001)界面のFM-AFM topography 像。(a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, $A_{p-p} = 1.41 \text{ nm}$, $\Delta f = +100 \text{ Hz}$ 、(b) $8 \times 8 \text{ nm}^2$, $A_{p-p} = 1.37 \text{ nm}$, $\Delta f = +500 \text{ Hz}$ 、(c) (b)の拡大像、(d) ルブレ単結晶(001)面の分子配列

探針を基板方向に接近させた時の周波数シフトの距離に対する変化(フォースカーブ)を測定すると、固液界面の溶媒和構造を起源としてしばしばみられる振動力が観察された(図 3)。このピーク間隔はBMIM-TFSIのイオンペアの大きさにほぼ対応しており、界面付近でイオンペアからなる“液体的な”層が少なくとも3層程度あることを示唆している。グラファイトやマイカとの界面では、イオンペアからなる層は固体的で、探針は界面までは達することが困難であり、このような振動力は観察されない。このような差異の重要な起源がルブレのイオン液体中への溶出であることが明らかとなってきた。

全く平坦なルブレ単結晶から始めて、界面形成から1日後に図 2(a)のような穴あき構造ができるということは、ルブレがイオン液体中に溶け出していることを示している。この溶出はゆっくりと進行するが、探針で走査することで促進される様子が同一領域の連続観察などからわかっている。更に、溶出に伴う構造変化が電気化学環境での電位に依存することがEC-FM-AFM測定(図 1)によって確かめられた。Au電極を正電位側に振った時のみ顕著な溶出促進が起これ、これが探針の有無に依らない電位で決まる変化であることも確認した。正電位側にして行くと、イオン液体/ルブレ界面のルブレ分子にはホールが誘起されて界面電気二重層を形成する。ホール注入が溶出と関わる可能性について検討している。

本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けて実施したものである。

参考文献

- [1] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103313 (2008).
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.*, **46**, 8627 (2010).
- [3] K. Umeda and K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104 (2010).
- [4] T. Minato, H. Aoki, H. Fukidome, T. Wagner, and K. Itaya, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093302 (2009).

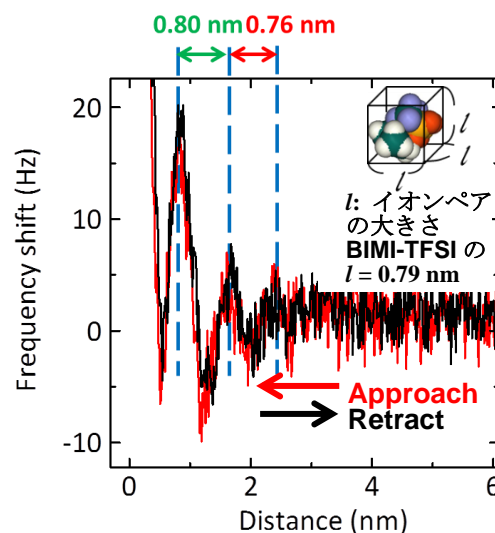


図 3. BMIM-TFSI/ルブレ(001)界面近傍におけるフォースカーブ。 $A_{p-p} = 0.94 \text{ nm}$ 、Approach speed: 1.6 nm/s