

## 4B05

# イオン液体/ルブレン単結晶界面の微視的構造評価とデバイス特性

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 東大院新領域<sup>2</sup>)

横田 泰之<sup>1</sup>, 原 援又<sup>1</sup>, 森野 裕介<sup>1</sup>, 坂東 賢一<sup>1</sup>, 今西 哲士<sup>1</sup>,  
岡田 悠悟<sup>2</sup>, 松井 弘之<sup>2</sup>, 植村 隆文<sup>2</sup>, 竹谷 純一<sup>2</sup>, 福井 賢一<sup>1</sup>

## Structural and transport properties of ionic liquid / rubrene single crystal interfaces

(Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. Front. Sci., Univ. Tokyo<sup>2</sup>)

Y. Yokota<sup>1</sup>, H. Hara<sup>1</sup>, Y. Morino<sup>1</sup>, K. Bando<sup>1</sup>, A. Imanishi<sup>1</sup>,  
Y. Okada<sup>2</sup>, H. Matsui<sup>2</sup>, T. Uemura<sup>2</sup>, J. Takeya<sup>2</sup>, K. Fukui<sup>1</sup>

### 【序】

近年、動作電圧の大幅な低下やキャリア密度の増加が容易に実現できることから、イオン液体-固体界面を利用した電気二重層 FET が注目を集めている[1]。イオン液体は電位窓が広いといったユニークな特徴を有しているため近年急速に電気化学デバイスへの応用が展開されている。中でも、ルブレン単結晶とイオン液体の界面を利用した電気二重層 FET では移動度が  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に迫る値が報告されており[2]、界面の微視的理解による更なる性能向上が期待されている。我々は、周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた実験により、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坦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[3]、このような構造がルブレン界面においても形成すると FET の高速動作に大きな影響を与えらる。そこで本研究では FM-AFM を用いてイオン液体/ルブレン単結晶界面の局所構造の観察を行うことで、表面形状とデバイス特性の関係について検討を行った。

### 【実験】

実験には、Agilent Technology 社製の 5500 SPM と Nanonis 社製 OC4 を組み合わせた電気化学 FM-AFM [4]を用いた。試料は、ガラス基板に貼り付けたルブレン単結晶に BMIM-TFSI イオン液体を滴下したのものを使用し、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。電気化学 FM-AFM の場合には、動作電極として金基板上にルブレン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)。

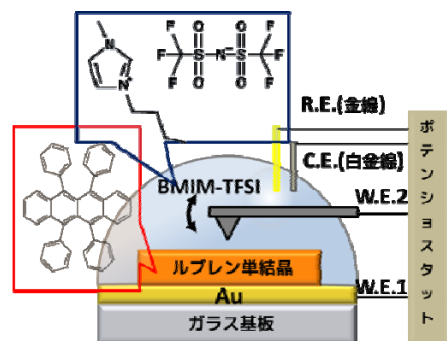


図 1. 電気化学環境下での FM-AFM 測定

### 【結果と考察】

大気中観察でほとんどステップが観測されない平坦なルブレン単結晶を注意深く作製し、BMIM-TFSI 中で FM-AFM 観察を行った[5]。イオン液体を滴下して 30 分後の表面には、大気中では見られなかった小さな分子欠陥が多数観察された(図 2(a))。26 時間後には欠陥のサイズが大きくなり、ルブレン 1 層分に対応する 1.4 nm のステップ構造として観察された(図 2(b)(d))。さらに時間が経過すると欠陥同士が融合することで平坦な構造に回復していった(図 2(c))。このようなルブレン分子の自発的な溶出は、AFM 探針の掃引効果による溶出とは時間スケールが全く異なるこ

とが分かっている[6]。図(b)(c)から明らかなように表面二層目の溶出はほとんど進行しないことから、自発的溶出は元々存在する表面欠陥サイトから進行していると考えられる。

高分解能観察を行うと分子スケールの周期構造が観察され(図2(e))、この周期構造はルブレン結晶の分子配列と良い一致を示した(図2(f))。この像は、湊らによる超高真空中の NC-AFM によるルブレン単結晶表面の観察結果とも良く対応する[7]。以上の結果から、イオン液体中の FM-AFM で観察されているのはルブレン表面であり、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、ルブレンと

の界面には形成されないことが明らかとなった。分子動力学計算の結果から、ルブレン表面とイオン液体の相互作用は比較的弱いことが分かり、これはグラファイトやマイカの場合に顕著な疎溶媒性相互作用や静電相互作用が弱いためであると考えている。

以上の結果から、ルブレン単結晶をイオン液体中に浸漬することで、欠陥の少ない分子レベルで平坦な面が形成されることが分かった。電気二重層 FET では界面近傍のみに大きな電場がかかるため、分子欠陥やステップの増減が FET 特性に大きな影響を及ぼすことが予想される[8]。そこで、図3に示した電気二重層 FET を作製し、デバイス特性の経時変化の検討を行ったところ、FM-AFM 測定におけるルブレン分子の自発的溶出とほぼ同程度の時間スケールでデバイス特性が向上する結果が得られた。これは、キャリア移動を妨げる原因となる表面欠陥やステップが、時間とともに減少したためであると考えられる。発表では、デバイス特性の詳細について議論する予定である。

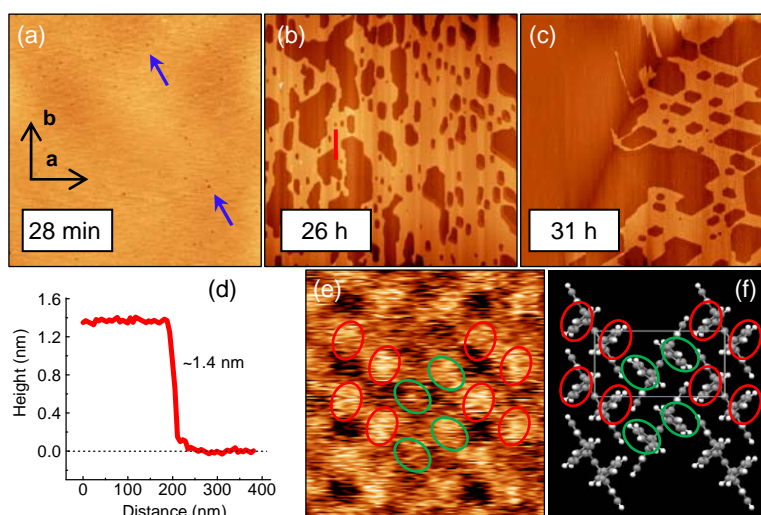


図2. (a)–(c) BMIM-TFSI/ルブレン界面の FM-AFM 像( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ )。 (a)  $A_{p-p} = 0.80 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +120 \text{ Hz}$ , (b)  $A_{p-p} = 1.41 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +100 \text{ Hz}$ , (c)  $A_{p-p} = 0.74 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +200 \text{ Hz}$ 。 (d) 像(b)のラインプロファイル。 (e)(f) 高分解 FM-AFM 像とルブレン単結晶の分子配列。  $A_{p-p} = 1.37 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +500 \text{ Hz}$ 。 (f)の四角はユニットセル( $7.2 \text{ \AA} \times 14.2 \text{ \AA}$ )を表す。

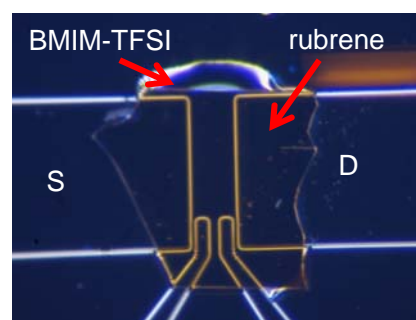


図3. 電気二重層 FET の写真。  
S: ソース電極、D: ドレイン電極。

## References

- [1] T. Fujimoto, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8983 (2013).
- [2] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103313 (2008).
- [3] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
- [4] K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104 (2010).
- [5] Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596, (2013).
- [6] Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014).
- [7] T. Minato, H. Aoki, H. Fukidome, T. Wagner, K. Itaya, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093302 (2009).
- [8] E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **16**, 2097 (2004).