

## 周波数変調AFMによる有機半導体と界面を形成するイオン液体の 基板分子局所構造に依存した構造化の解析

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>神戸大院理, <sup>3</sup>東大院新領域

○名藤広晃<sup>1</sup>, 佐藤大輝<sup>1</sup>, 田邊一郎<sup>1</sup>, 笹原亮<sup>2</sup>, 大西洋<sup>2</sup>, 竹谷純一<sup>3</sup>, 福井賢一<sup>1</sup>

### Site Dependence of Local Structure at Ionic Liquid / Organic Semiconductor Interfaces by Frequency Modulation AFM

○Hiroaki Nato<sup>1</sup>, Taiki Sato<sup>1</sup>, Ichiro Tanabe<sup>1</sup>, Akira Sasahara<sup>2</sup>, Hiroshi Onishi<sup>2</sup>, Jun Takeya<sup>3</sup>,  
and Ken-ichi Fukui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Kobe University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Frontier Sciences, the University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

Organic field effect transistor using ionic liquid (IL) as a gate dielectric realizes reduction of the operating voltage. The efficient carrier accumulation and transport is attributed to the electric double layer formed at the IL / semiconductor interface. However, the detail behavior of IL at the interface, probably different from water or organic solvent, is yet to be understood. In this study, we investigated how the solvation structure of IL (BMIM-TFSI) is formed on an n-type organic semiconductor of a C<sub>60</sub> (111) interface, using frequency modulation AFM. From the X-Z force mapping measurement, which is one of the AFM measurement mode to two-dimensionally visualize the strength of solvation structure, periodic solvation structure of the IL was observed along the close-packed row of C<sub>60</sub>. Point-to-point analyses suggested the different structuring of the IL depending on the sites (atop and hollow) of the C<sub>60</sub> (111), as suggested by an MD simulation of the interface.

#### 【序】

スイッチング用回路素子である有機 FET は、ボトムアップ的に分子設計を行うことで所望の性能のチューニングが可能である等の利点から近年盛んに研究が進められている。その中でも、常温で液体の熔融塩であるイオン液体を電位窓の広い電解液として用いたものは、デバイス動作時にイオン液体 / 電極界面に電気二重層を形成することで、従来品と比較して 1/100 程度の動作電圧の低減を達成し注目が集まっている [1]。一方で、イオン液体は界面近傍では従来の電解液と異なる挙動を取ることが報告されており [2]、その分子レベルでの詳細な描像を明らかにすることが必要不可欠である。そこで本研究では n 型有機半導体電極とイオン液体の界面に形成される溶媒和構造を周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)による 2 次元フォースマッピング法により解析し、有機半導体表面周期構造への依存性について検討した。

## 【方法 (実験・理論)】

試料には代表的 n 型有機半導体である C<sub>60</sub> fullerene (sublimed 99.9% purity)を用いた。へき開後の清浄 HOPG 基板上に真空蒸着法によって(111)最密充填面を露出した C<sub>60</sub> 薄膜を形成することで有機半導体基板とし、その上にイオン液体として BMIM-TFSI (Fig. 1)を滴下してイオン液体 / 有機半導体界面を作製した。FM-AFM 測定は室温に保持された恒温槽内で行い熱ドリフトを最小限に抑え、カンチレバー(背面 Au コート Si 製)の周波数変化をフィードバック信号として用いることで粘性の高いイオン液体中での安定動作を可能にしている。本研究では探針を固体表面水平方向に掃引して表面形状像を得たほか、液中で固体表面垂直方向に探針を掃引し、更にそれを x 軸に沿って連続的に走査することによって界面溶媒和層構造を 2 次元的に可視化した(X-Z フォースマッピング)。

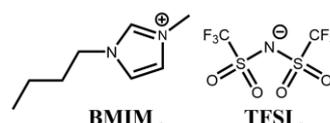


Fig.1 BMIM-TFSI の構造式.

## 【結果・考察】

Fig. 2(a)に IL 中における C<sub>60</sub> 薄膜の表面形状像を示す。およそ 1.0 nm 間隔で hexagonal な周期構造が得られ、これは C<sub>60</sub> 結晶の面心立方(111)最密充填面の周期構造と一致する[3]。

この周期構造に沿って X-Z フォースマッピングを行った結果を Fig. 2(b)に示す。C<sub>60</sub>分子の直上領域(atop サイト)と C<sub>60</sub>分子に囲まれている領域(hollow サイト、図内矢印)を比較すると hollow サイトにおいてより強固な溶媒和層が局所的に形成されている。これは atop サイトではイオン液体分子の最近接には C<sub>60</sub>分子が 1 分子存在しているのに対して hollow サイトでは複数の分子と近接しており、van der Waals 相互作用がより強く働いて溶媒和の増強につながっているためであると考えられる。

この結果からイオン液体の溶媒和層構造は基板表面形状に強く依存して変化することが明らかとなった。当日は各サイトにおける詳細な解析に加えて、同系での古典分子動力学計算結果との比較も交えて議論する。

## 【参考文献】

- [1] T. Uemura, J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103301 (2009).
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.*, **46**, 8627 (2010).
- [3] Y. Nakamura, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1373 (2005).

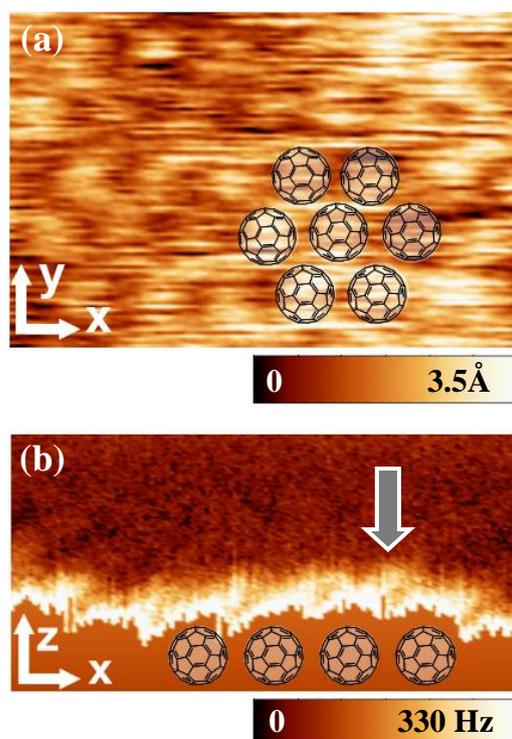


Fig. 2 (a) IL 中での fcc (111)面 C<sub>60</sub> 薄膜表面形状像(4.0×6.0 nm<sup>2</sup>,  $\Delta f = +50$  Hz,  $A = 0.15$  nm). (b) X-Z フォースマッピング像(2.5×5.0 nm<sup>2</sup>).