

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760554

研究課題名(和文) イオン液体を用いた新規電子デバイスのためのナノ分析技術

研究課題名(英文) A novel technique for nano-characterization on electronic devices based on ionic liquid

研究代表者

一井 崇 (ICHI TAKASHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30447908

研究成果の概要(和文)：新規機能性溶媒であるイオン液体は、電気化学をはじめとする多くの分野での研究が進められている。本研究ではイオン液体-固体材料界面の微視的分析法として、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) に着目した。イオン液体は高い粘性を有することから、従来の Si カンチレバーを用いた FM-AFM では高感度で安定な分析は期待できない。そこで先鋭化した金属探針を有する音叉型水晶振動子をフォースセンサーとして用いることでこの問題を解決し、イオン液体-固体材料界面の微視的分析を実現した。

研究成果の概要(英文)： Ionic liquids (ILs) have superior properties compared to water and organic solvent, such as high ionic conductivity, non-volatility, and non-combustibility. They are expected to be adopted as a new electrolyte in electrochemistry. The structural analysis of IL/solid interfaces is particularly important because the proposed applications include chemical or electrical reaction on the interfaces. Frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) can be a powerful technique for their analysis. However, since ILs have high viscosity, FM-AFM imaging using Si cantilevers is considered to be unstable because of extremely low Q-factor in ILs. In this study, a quartz tuning fork with an electrochemically etched W-tip was used as a force sensor for FM-AFM in ILs and IL/solid interfaces were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：表面・界面工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：イオン液体・室温溶融塩・常温溶融塩・走査型プローブ顕微鏡・原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、イオンのみを構成単位とする室温付近で液体状物質の総称である。イオン液体は通常の有機溶媒と異なり、蒸気圧が極めて低く(難揮発性)、比較的高い温度領域(100～250℃)でも分解あるいは燃焼せず熱的に安定(不燃性)

である。イオン液体は高いイオン伝導性を持ち、電気化学的にも安定であるという特徴を有する。このことを応用し、キャパシタやリチウムイオン電池などの電気化学デバイス向けの機能性溶媒としての研究が進んでいる。また、近年ではカーボンナノチューブなどと組み合わせた新しい電子デバイスへの

応用も進められている。

このようなイオン液体を用いた多くのアプリケーションにおいて、イオン液体は固体材料と組み合わせて用いられ、その動作はイオン液体-固体材料界面に強く影響される。したがって、イオン液体-固体界面の分析は、これらのアプリケーション・デバイスに関する有用な知見を与えると期待される。一般に、液体は固-液界面より遠く離れた領域においては等方的に分布するが、界面近傍では非等方的な配列構造、すなわち溶媒和構造を形成する。同様の現象はイオン液体-固体材料界面においても推測され、X線などを用いた巨視的な系での分析結果がこれまでに報告されてきた。しかし、固-液界面においては、溶媒分子(イオン液体の場合は構成イオン)の配列が固体材料表面からわずか数 nm 離れるだけで劇的に変化する。また、その配列は固体材料表面の原子配列(有機材料の場合は分子配列)に強く影響されると考えられる。これらを考慮すると、巨視的な分析だけでは必ずしも十分ではなく、局所領域での微視的な分析が求められる。しかし、それを実現した例はこれまでになかった。

2. 研究の目的

本研究ではイオン液体-固体材料界面の微視的分析手法として、周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いた。FM-AFM は試料表面の高分解能構造評価手法としてだけでなく、近年では水や有機溶媒と固体基板界面における溶媒和構造の微視的分析にも応用されている。イオン液体-固体材料界面においても類似の溶媒和構造の存在が推測されることから、この手法をイオン液体にも適用できると思われるが、ここに1つの問題がある。FM-AFM では一般に、鋭い探針を有する Si 製のカンチレバーをその共振周波数で振動させ、探針に働く力による振動特性の変化を検出する。典型的な Si カンチレバーの Q 値は真空中で 10000 以上、大気中でも数百である。一方、水や有機溶媒中での Q 値は 10 程度まで低下する。これは Q 値が粘性に反比例するためで、その結果、粘性が水の 10 倍から 100 倍にも達するイオン液体中では、 Q 値は著しく小さくなり、FM-AFM 観察は前例がない。その実現には Si カンチレバーにかわる新たなフォースセンサーの開発が必須である。

そこで本研究では、イオン液体中 FM-AFM に適したフォースセンサーを開発し、これによりイオン液体-固体材料界面の微視的分析を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

水や有機溶媒などを用いた一般的な液中 FM-AFM では、図 1(a)に示すように、Si カンチレバーを液全体に浸漬し、これを共振周波数において振動させる。このため、液体の粘性抵抗により Q 値が著しく低下するという問題があり、粘性の高いイオン液体中では、この問題がより顕在化すると懸念される。そこで本研究では、Si カンチレバーではなく、先鋭化した金属探針を有する音叉型水晶振動子をフォースセンサーとし、図 1(b)に示すように、金属探針先端のみをイオン液体に浸漬することで、 Q 値の低下を最小限に抑えた。

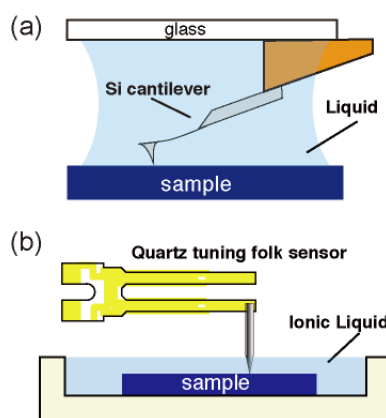


図 1. (a) Si カンチレバーを用いた従来の液中 FM-AFM の模式図。

(b) 水晶振動子センサーを用いた新規イオン液体中 FM-AFM の模式図。

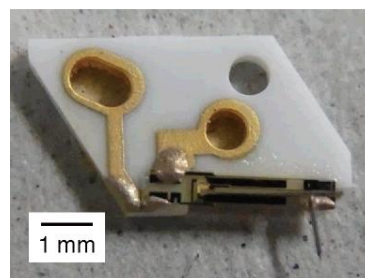


図 2. イオン液体中 FM-AFM 用フォースセンサー (q-Plus センサー) の写真

作製したフォースセンサーの写真を図 2 に示す。音叉型水晶振動子 (STATEK 社製 TFW1165。共振周波数 32.768 kHz、バネ定数 1884 N/m) の片腕を基板に固定し、もう一方に電解研磨により先鋭化したタングステン探針 (直径 0.3 mm) を取り付けた。このフォースセンサーは q-Plus センサーとして知られ、超高真空中 FM-AFM においてしばしば用いられるが、本研究では、イオン液体に浸漬することから、探針の長さを通常よりも長い約 1 mm とした。

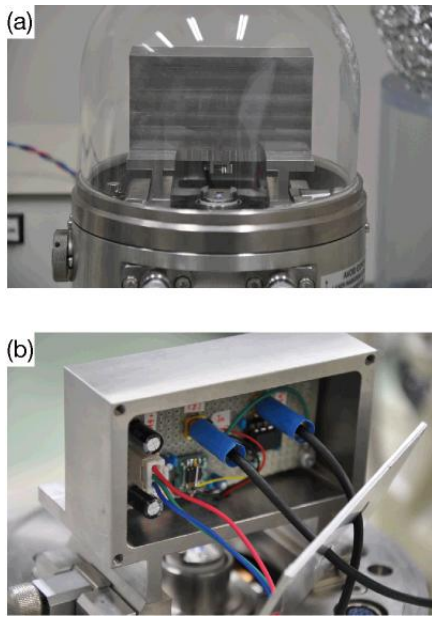


図3. 作製したAFMヘッドの写真 (a) Front view, (b) Back view

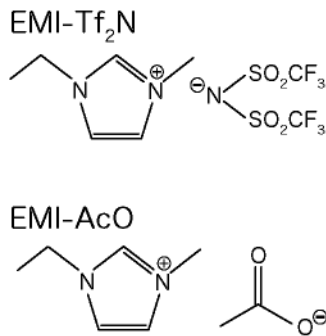


図4. 本研究で用いたイオン液体の構造式

AFM は日本電子製の JSPM-5200 をベースとし、q-Plus センサー用の AFM ヘッドを作製した。Si カンチレバーの場合、その変位検出には光を用いることが多いが、水晶は圧電体であるので、その変位を電気的に検出することが可能である。そこで、自作の変位検出回路 (I-V アンプ) を用いることで、これを検出した。これを図3に示す AFM ヘッド内部に組み込み、外部からのノイズの混入を静電遮蔽により軽減した。探針-試料間相互作用力による共振周波数シフト (Δf) を FM 復調器により検出し、これを探針-試料間距離の制御信号とした。

用いたイオン液体は 1-ethyl-3-methyl imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] amide (EMI-Tf₂N) および 1-ethyl-3-methyl imidazolium acetate (EMI-AcO) の2種類である。粘度はそれぞれ 28 cP と 93 cP であ

り、水の粘度 (0.89 cP) と比べて著しく高い。これらの構造式を図4に示す。なお、前者は疎水性イオン液体であるのに対し、後者は親水性イオン液体である。

試料には、1-hexadecene 自己集積化単分子膜 (HD-SAM) 被覆 Si(111)基板およびマイカ基板を用いた。前者は原子ステップを有する水素終端化 Si(111)基板を有機単分子膜で被覆したものであり、Si(111)の原子ステップを保持したまま高い化学的安定性を有する。後者は劈開のみで原子レベルで平坦な面が得られることから、原子分解能観察の標準試料として用いた。

4. 研究成果

作製したフォースセンサーの、大気中およびイオン液体 EMI-Tf₂N 中での熱振動スペクトルを図5に示す。このブラウン運動スペクトルから算出される Q 値は、大気中では 1460、EMI-Tf₂N 中では 159 であった。探針をイオン液体に浸漬することにより Q 値が低下しているが、カンチレバーを用いた水中 AFM の場合 (10 以下) と比べて著しく高い Q 値が維持された。また、共振周波数は大気中で 14.976 kHz であった。水晶振動子の本来の共振周波数 (32.768 kHz) に比べて大きく低下しているが、これはタングステン探針を取り付けたためである。EMI-Tf₂N 中でのそれは 14.928 kHz であり、大気中と比較してほとんど低下していない。これは、Si カンチレバーを用いた液中 AFM (水中で共振周波数は約 1/3 になる) との大きな違いである。なお、フィッティングにより計算された変位換算ノイズは約 115 fm Hz^{-1/2} であり、十分に低ノイズ化されていることが確認できた。

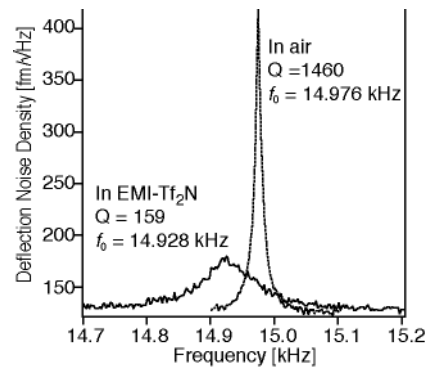


図5. q-Plus センサーの大気中および EMI-Tf₂N 中における熱振動スペクトル

この AFM を用いて、ヘキサデシル単分子膜 (HD-SAM) で被覆した Si(111)表面をイオン液体 EMI-Tf₂N 中で観察した結果を図6に示す。まず固-液界面から少し離れたところで走査 (図6(a)) した後、一度周波数シフト (Δf) を大きくして走査 (図6(b)) し、その後

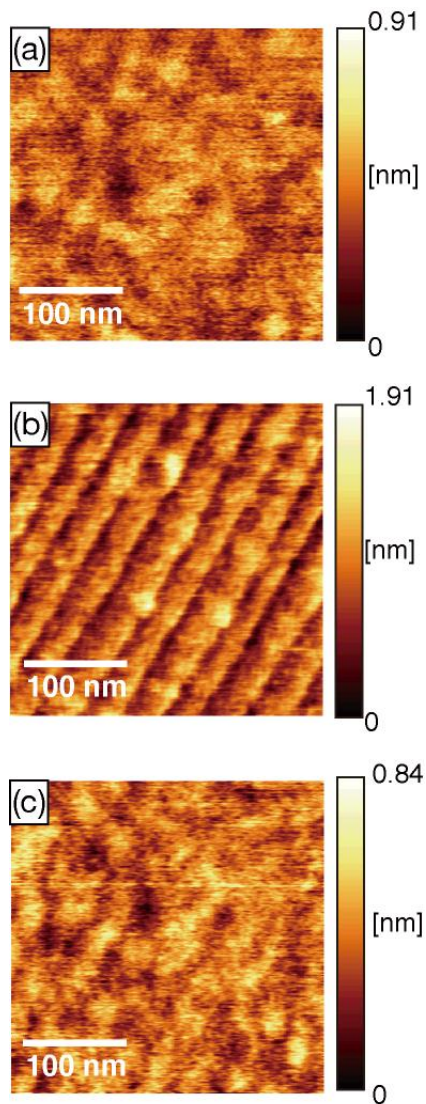


図 6. イオン液体 EMI-Tf₂N 中で撮像した HD-SAM 被覆 Si(111) 基板の表面形状像 (a) $\Delta f = +80$ Hz、(b) $\Delta f = +220$ Hz、(c) $\Delta f = +80$ Hz。振幅はいずれも 75 pm。(a) → (b) → (c) の順に撮像。

再び Δf を元に戻した (図 6 (c))。探針-試料間が十分に近い時 (図 6 (b)) には、Si(111) の原子ステップが明瞭に観察され、開発した FM-AFM によりイオン液体中で安定して表面形状観察が可能であることが明らかとなった。また、探針と試料表面とが比較的離れている図 6 (a) および図 6 (c) では、いずれにおいても、Si(111) の原子ステップとは全く異なる構造が確認された。図 6 (a) を取得後、一旦探針をさらに試料表面に近づけて走査した (図 6 (b)) 後に、再び探針を表面より遠ざけて図 6 (c) を取得したにもかかわらず、図 6 (a) と (c) は極めて類似した像となった。このことは、試料表面近傍のイオン液体が探針によってその配列を乱され

たにもかかわらず、再び同種の構造を取ったことを意味している。すなわち、イオン液体 EMI-Tf₂N は HD-SAM との相互作用によりその界面近傍で何らかの安定的な構造を取りやすいことが示唆された。

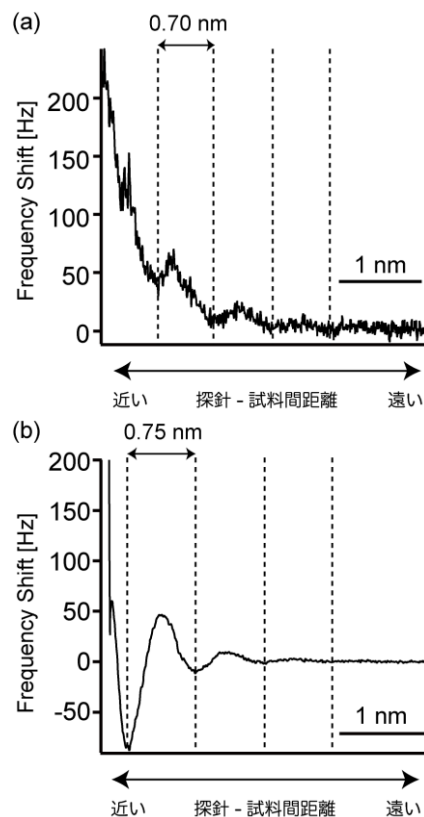


図 7. Δf の探針-試料間距離依存性測定結果 (フォースカーブ) (a) マイカ/EMI-Tf₂N 界面にて取得。振幅 75 pm、(b) マイカ/EMI-AcO 界面にて取得。振幅 300 pm。

一方、図 7 は、マイカ基板上においてイオン液体 EMI-Tf₂N 中および EMI-AcO 中で Δf の探針-試料間距離依存性 (いわゆるフォースカーブ) を測定した結果である。いずれにおいても、探針を試料に近づけるにつれ、 Δf が単調増加するのではなく、周期的に増減していることがわかる。その周期は EMI-Tf₂N 中では約 0.70 nm、EMI-AcO 中では約 0.75 nm であった。このような Δf の振動は Si カンチレバーを用いた水中 FM-AFM でも指摘されており、その際の周期は水分子の大きさにほぼ等しい 0.2 nm であると報告されている。すなわち、FM-AFM を用いることで、固-液界面近傍の局所溶媒和構造を分析可能である。一方、イオン液体の場合、それを構成しているのはアニオンとカチオンの 2 種類であるが、本研究で観測された 0.70 nm および 0.75 nm という周期は、いずれの場合も構成イオン種そのもののイオン径とは長軸・短軸方向どちら

についても一致しない (EMI⁺は長径 0.380 nm、短径 0.215 nm、Tf₂N⁻は長径 0.385 nm、短径 0.145 nm、AcO⁻は 0.127 nm)。また、大きさの異なる2種類のイオンを含むにもかかわらず、その周期は一定であることを考慮すると、アニオンとカチオンがイオンペアを構成し、そのイオンペアの大きさを反映していると考えられる。また、特筆すべき点として、同じマイカ基板上であるにも関わらず、EMI-Tf₂N 中に比べて EMI-AcO 中では、より鮮明な Δf の振動が検出された。このことは EMI-AcO 中でのイオン-基板間およびイオンペア間のより強い相互作用力を示している。すなわち、フォースカーブ測定により、固-液界面近傍の局所領域でのイオン配列だけではなく、相互作用力の大きさを微視的に分析できることが示唆された。このような相互作用力の大きさの違いが何に起因するかはまだ明らかではないが、EMI-Tf₂N が疎水性イオン液体であるのに対し、EMI-AcO は親水性イオン液体であり、マイカ基板に対するぬれ性も大きく異なる。このような巨視的な分析結果と本研究で得られた微視的な分析結果との関連性は今後の検討課題である。

さらにより詳細なイオン液体-固体材料界面の分析のため、イオン液体中における高分解能観察について検討を行った。まず、イオン液体中の分析に先立ち、水溶液中での高分解能観察に取り組んだ。図 8 は KCl 1mol/L 水溶液中において撮像した、マイカ劈開面の表面形状像である。水溶液中における q-Plus センサーの Q 値は約 800 であり、大気中での値 (約 1500) に比べて低下しているものの、Si カンチレバーのそれに比べて 100 倍程度高い。その結果、0.5 nm 周期の三回対称構造のコントラストが得られた。マイカ劈開面は Honeycomb 構造を形成しているが、Si カンチレバーによる FM-AFM 観察では、Honeycomb 構造が観察される場合と、三回対称な Dot-like 構造が観察される場合の双方があることが報告されており、本実験結果はこの後者とよく一致する。すなわち、q-Plus センサーによって水溶液中で原子スケールコントラストが得られることが確認された。

これを踏まえ、イオン液体 EMI-Tf₂N 中で同様にマイカ劈開面を観察した結果が図 9 である。Honeycomb 構造 (図 9(a)) と Dot-like 構造 (図 9(b)) の双方の撮像に成功した。これはイオン液体中において原子スケールコントラストを得たはじめての研究成果であり、本研究で開発した FM-AFM がイオン液体中において原子分解能を有していることが明らかとなった。

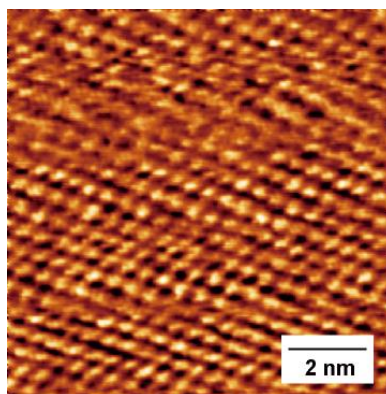


図 8. KCl 1mol/L 水溶液中で撮像したマイカ劈開面の表面形状像。 $\Delta f = +40$ Hz, 振幅 100 pm。

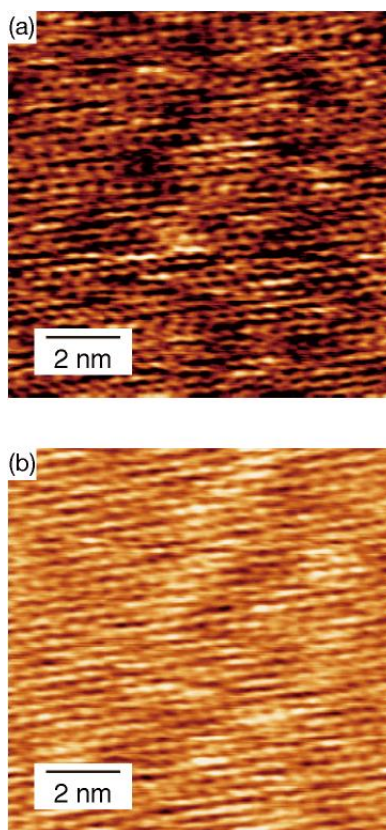


図 9. イオン液体 EMI-Tf₂N 中で撮像したマイカ劈開面の表面形状像。(a) $\Delta f = +100$ Hz, 振幅 100 pm、(b) $\Delta f = +40$ Hz, 振幅 100 pm。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 12 件)

- ① 根上 将大, 藤村 元彦, 一井 崇, 邑瀬 邦明, 杉村 博之, “音叉型水晶振動子を用いたイオン液体中位相変調 AFM”, 春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 26 日, 神奈川工

- 科大学
- ② 藤村元彦、一井 崇、邑瀬邦明、杉村博之、“FM-AFMによるイオン液体中での高分解能観察”、春季第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月26日、神奈川工科大学
- ③ 一井 崇、藤村元彦、邑瀬邦明、杉村博之、“周波数変調原子間力顕微鏡によるイオン液体-固体基板界面の分析”、第1回イオン液体討論会、2011年1月17日、とりぎん文化会館
- ④ Motohiko Fujimura, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Frequency Modulation AFM in Ionic Liquids using Quartz Tuning Fork Sensor”, Pacificchem 2010, Dec. 18, 2010, Honolulu, Hawaii.
- ⑤ Takashi Ichii, Motohiko Fujimura, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Ionic liquid/solid interfaces investigated by frequency modulation atomic force microscopy utilizing quartz tuning fork sensors”, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 10, 2010, Atagawa, Japan
- ⑥ Motohiko Fujimura, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Development of Frequency Modulation AFM in Ionic Liquids using Quartz Tuning Fork Sensors”, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 9, 2010, Atagawa, Japan
- ⑦ 一井 崇 “音叉型水晶振動子を用いたイオン液体中周波数変調 AFM の開発”、日本顕微鏡学会シンポジウム、2010年11月12日、金沢市文化ホール [招待講演]
- ⑧ 藤村元彦、一井 崇、邑瀬邦明、杉村博之、“音叉型水晶振動子を用いたイオン液体中 FM-AFM(2)”、秋季第71回応用物理学学会学術講演会、2010年9月17日、長崎大学
- ⑨ Motohiko Fujimura, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “FM-AFM in Ionic Liquids using Quartz Tuning Fork Sensor”, 13th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Aug. 1, 2010, Kanazawa, Japan
- ⑩ 藤村元彦、一井 崇、邑瀬邦明、杉村博之、“音叉型水晶振動子を用いたイオン液体中 FM-AFM”、春季第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、東海大学

- ⑪ Motohiko Fujimura, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Frequency Modulation AFM in Ionic Liquids using Quartz Tuning Fork Sensors”, 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 10, 2009, Atagawa, Japan
- ⑫ 藤村元彦、一井 崇、邑瀬邦明、杉村博之、“音叉型水晶振動子を用いたイオン液体中周波数変調原子間力顕微鏡の開発”、平成21年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会、2009年11月30日、京都大学

[その他]

- 学会発表3にて一井 崇が優秀ポスター賞受賞
- 学会発表4にて藤村 元彦が Poster Presentation Award を受賞
- 学会発表12にて藤村 元彦が優秀発表賞受賞

Web site :

www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/

6. 研究組織

(1)研究代表者

一井 崇 (ICHII TAKASHI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30447908

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10293656
邑瀬 邦明 (MURASE KUNIAKI)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30283633
藤村 元彦 (FUJIMURA MOTOHIKO)
京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生 (現 株式会社パナソニック)