

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620008

研究課題名(和文) イオン液体による有機結晶の溶解・析出プロセスの分子論的解明

研究課題名(英文) Molecular scale understanding of dissolution/precipitation processes of organic crystal to ionic liquid

研究代表者

福井 賢一 (Fukui, Ken-ichi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60262143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、イオン液体によって促進される加工によって、分子層1層の垂直分解能、数ナノメートルの水平分解能をもつ有機半導体平坦界面の任意形状加工を実現した。さらに特筆すべき成果として、イオン液体を用いた電気二重層電界効果トランジスタにおいて、ホールが注入される電位印加状態において、構造欠陥を起点としてイオン液体中ヘルブレンの溶出が促進されることにより構造欠陥が除かれ、キャリア輸送に理想的な界面が自動的に生成する現象を発見し、この過程で界面キャリア移動度が自然に上昇していくという新しい概念となり得る機構を提唱した。

研究成果の概要(英文)： By using frequency modulation AFM technique in ionic liquid, we have achieved a highly precise patterning of organic semiconductor at one molecular depth resolution and at a few nm lateral resolution in any desired shape.

Novel phenomena what we found for the electric double layer field effect transistor using rubrene single crystal with an ionic liquid was the spontaneous increase of the hole mobility at the interface by spontaneous formation of an ideally flat interface by dissolution of rubrene molecules into the ionic liquid, which is restricted only at the heterogeneous sites.

研究分野：表面物理化学

キーワード：イオン液体 溶解・析出プロセス 有機半導体 界面制御 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いた電気デバイスは、軽量で曲げられる、安価な製造プロセスで作製が可能で利点がある。これまでに、有機溶媒を用いた有機半導体単結晶薄膜の成長例が報告されたり、イオン液体の液滴の中で高品質な有機結晶の成長が見いだされたりしてきたが、より高い次元で溶解・析出を制御できれば、高い品質をもつ有機半導体の製造・加工プロセスに寄与できると考えられる。

本研究は、イオン液体/有機半導体界面のAFM 直接観察で申請者が偶然見つけた、もっぱら“きれいな界面”で促進される界面有機分子の溶出現象の起源を明らかにするとともに、欠陥のないキャリア輸送界面を安価に創製するための方法へとつなげようとするものである。界面での溶出のしやすさには、分子欠陥やステップなどの有機結晶の構造欠陥だけでなく、界面のイオン液体の局所構造が密接に関連していることが示唆されている。また、電気化学ポテンシャルによって、界面分子の電荷状態、界面のイオン液体構造の変化が起こり、溶出を加速させる可能性も検討が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、イオン液体/有機半導体界面のAFM 直接観察で申請者が偶然見つけた、もっぱら“きれいな界面”で促進される界面有機分子の溶出現象の起源を明らかにするとともに、溶解と析出プロセスを電気化学的に精密制御することで、欠陥のないキャリア輸送界面を安価に創製するための方法へとつなげようとするものである。さらに、高い品質をもつ有機半導体の製造・加工プロセスにつなげることも視野に入れた研究を展開する。

3. 研究の方法

本研究は、研究代表者、研究協力者(大学院生) 4名、連携研究者1名により、電気化学界面近傍を計測する手法として申請者らが開発した電気化学周波数変調AFM(EC-FM-AFM)と光電子分光を主な実験手法として、スパコンを用いた界面分子動力学(MD)計算による分子論的解釈を加えながら、以下の研究項目を実施する。

有機半導体溶出プロセスのEC-FM-AFMによる分子分解その場観察による解明

電気化学ポテンシャルによる界面溶出・析出プロセスの制御・精密加工

MD 計算による電位印加したイオン液体/有機半導体界面での溶出・析出プロセスにつながる配位や運動性の評価

4. 研究成果

項目 に関して、溶解が進むこの界面をEC-FM-AFM でその場観察に見出した、極めて興味深い結果を図1に示す。真ん中の領域が1層分溶出したことを示す3枚の像のシリーズで、真ん中の像ではまだ溶解は起こっていないものの溶解後の右側の形がうっすら見えている。つまり溶ける予定の領域に

は(結晶分子面よりわずかに高さの低い)前駆状態があり、ある一定時間経った後に溶解が進むことが分かる。これまでの物質の溶解の常識がまったく通用しない新たな過程・現象である。イオン液体の溶媒和状態がドメインとして瞬時に変化している可能性もある(条件など詳細は論文8で報告)。

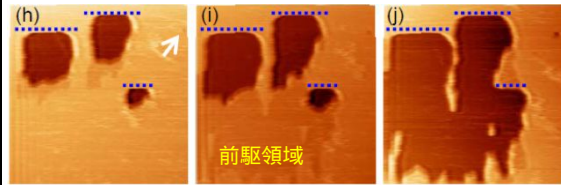
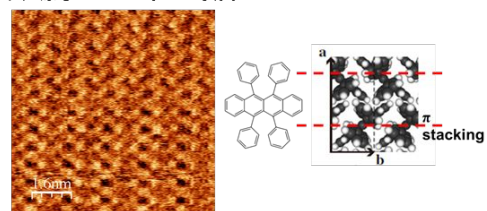


図1 厚さ数 mm のイオン液体 (BMIM-TFSI)下にあるルブレン結晶表面の溶解過程を連続的に観察したFM-AFM 像(500 × 500 nm)。

EC-FM-AFM による界面フォーススペクトル解析により、この界面においてイオン液体BMIM-TFSI は、その平均イオンペアサイズに相当する約 0.8 nm の周期で構造化が起こることが分かった(論文1,2,6,8)。しかし、同じイオン液体を用いて同じく中性で化学的に均質なグラファイト劈開面との界面を形成させたときと比較すると、構造化の程度は極めて低く、界面でのイオン液体分子の運動性は大きいことが示唆された。

項目 に関して、サブ nm スケールの分解能で有機結晶分子が観測できるような超平坦面において、適切な条件設定をすることで、分子層1層の垂直分解能、数ナノメートルの水平分解能での任意形状加工を達成することができた(論文8)。さらに、このプロセスは、ルブレンの電位を制御することで促進することができることを見出し、新たな有機半

(A) 原子レベルで平坦な表面



(B) nmスケールのAFM探針誘起の任意形状エッチング

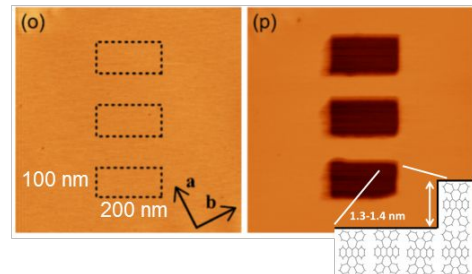


図2 イオン液体(BMIM-TFSI)下で分子分解能像が確認できるルブレン平坦面の分子層1層の垂直分解能、数ナノメートルの水平分解能での任意形状加工。

導体膜の製造方法として特許出願を行った(特許1)。

項目 に関して、スパコンを用いた分子動力学計算による解析により、電極と接する界面イオン液体の分子配向や運動性を評価した。例えば EC-FM-AFM を用いた実験において、グラファイト上電極では分子ペアからなる比較的堅い分子層が生じるのに対し、超低電力で動作する電気二重層トランジスタの用いられるルブレン上(図 1,2)では上述のように極めてソフトな分子層しか形成されない。この違いは両者の界面での分子配向やイオンの運動性の違いとして明瞭に区別ができる。

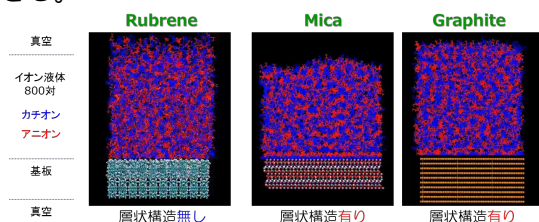


図3 MD計算による固体の種類に依存した界面イオン液体(BMIM-TFSI)の構造化の違いを表すスナップショット。ルブレンではカチオンとアニオンがランダムに配向し、運動性が高い極めてソフトな界面が形成されていることが分かる。

さらに、イオン液体と接する電極最表層に電荷を振り分けることにより界面に実効的な電位を印加する方法論を C_{60} 結晶などの有機半導体に適用する方法論を確立し、電極と接する界面イオン液体の分子配向や運動性を評価することで、印加する電位の大きさや極性によって異なる起源により秩序構造化が進行することを見出した。また、その構造化が及ぶ電極からの距離の違いが生まれる要因も分かってきた。これらの解析結果は、我々が開発した EC-FM-AFM による界面イオン液体の電位依存性を定性的に説明できる。現在、これらの成果は論文投稿・審査中である。

また、本研究の代表的な実績として、ルブレン有機半導体単結晶とイオン液体を用いた電気二重層 FET の効率の駆動現象の解明がある。ホールが注入される電位印加状態において、構造欠陥を起点としてイオン液体中へルブレンの溶出が促進されることにより構造欠陥が除かれ、キャリア輸送に理想的な界面が自動的に生成することで界面キャリア移動度が上昇していくという新しい概念となり得る機構を提唱した(論文5)。

以上の成果は、以下のように雑誌論文8件(うち原著論文5件)、学会発表53件(うち招待講演14件)、図書2件、特許出願1件として発表した。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. Ken-ichi Fukui, Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota: “Potential Dependent Structure of Electric Double Layer Faced to Solid Electrode Surfaces Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press. (査読有)

2. 横田泰之, 今西哲士, 植村隆文, 竹谷純二, 福井賢一: “イオン液体/ルブレン単結晶界面の周波数変調 AFM による構造解析 ~ 界面構造と電気二重層 FET 特性との相関 ~”, 表面科学 38, 印刷中. (査読有)

3. 福井賢一: “電気二重層を形成する界面の高分解能画像化と電位に応じて変化する溶液側構造の解析”, 表面科学 37, 488-493 (2016). (査読有)

DOI: <http://doi.org/10.1380/jsssj.37.488>

4. 福井賢一: “電気化学界面の高分解能画像化と電位に応じた電気二重層の変化”, 顕微鏡 51, 83-87 (2016). (査読有)

5. Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Sakurako Ono, Akihito Imanishi, Yugo Okada, Hiroyuki Matsui, Takafumi Uemura, Jun Takeya, and Ken-ichi Fukui: “Gradual Improvements of Charge Carrier Mobility at Ionic Liquid / Rubrene Single Crystal Interfaces”, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 083113 (2016). (査読有) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942676>

6. Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Akihito Imanishi, Takafumi Uemura, Jun Takeya and Ken-ichi Fukui: “Molecularly Clean Ionic Liquid/Rubrene Single-Crystal Interfaces Revealed by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6794-6800 (2015). (査読有) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942676>

7. Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Akihito Imanishi, Takafumi Uemura, Jun Takeya and Ken-ichi Fukui: “Clean Surface Processing of Rubrene Single Crystal Immersed in Ionic Liquid by Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014). (査読有) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4886154>

8. Ken-ichi Fukui, Yasuyuki Yokota and Akihito Imanishi: “Local Analyses of Ionic Liquid /Solid Interfaces by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy and Photoemission Spectroscopy”, *Chem. Rec.* **14**, 964-973 (2014). (査読有) DOI: 10.1002/tcr.201402032

〔学会発表〕(計 53 件)

1. 福井賢一, “電極界面に生じる電気二重層の局所解析手法の開拓とイオン液体界面へ

の応用”, 日本化学会第97春季年会 学術賞受賞記念講演, 慶応義塾大学(神奈川県・横浜市), 2017年3月19日。(招待)

2. Ken-ichi Fukui, “Potential Dependent Local Structure of Electric Double Layer at Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Electrochemical FM-AFM and MD calculation”, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), Honolulu (USA), December 14, 2016. (招待)

3. Ken-ichi Fukui, “Structuring, Dynamics, and Electric Double Layer Formation of Interfacial Ionic Liquid Faced to Various Electrode Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation AFM and MD Calculation”, 9th Singapore International Chemistry Conference, Singapore (Singapore), December 13, 2016. (招待)

4. 福井賢一; “電気化学周波数変調 AFM および分子動力学計算による電気二重層を形成する液体側の局所構造解析”, 第36回表面科学学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市), 2016年11月29日。(招待)

5. 福井賢一, “電気化学 FM-AFM および MD 計算による電気二重層を形成する液体側の局所構造解析”, 16-1 高分子表面研究会, 東京理科大学(東京都・新宿区), 2016年10月21日。(招待)

6. 福井賢一, “電極との界面でイオン液体が形成する電気二重層の実験および計算科学的解析”, 応用物理学会 M&BE 新分野開拓研究会 2016「有機イオントロンクス」の進展, 明治大学(神奈川県・川崎市), 2016年8月30日。(招待)

7. Ken-ichi Fukui, “ Structuring, Dynamics, Electric Double Layer Formation at Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation AFM and MD Calculation”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan (Korea), August 22, 2016. (招待)

8. 福井賢一, “電気化学 FM-AFM および分子動力学計算による電気二重層界面の局所構造解析”, 電気化学会第83回大会, 大阪, 2016年3月29日。(招待)

9. Ken-ichi Fukui, Toru Utsunomiya, Toshiaki Enoki, Hisaya Hara, Takefumi Uemura, Jun Takeya, Akihito Imanishi, Yasuyuki Yokota, “ Potential-Dependent Electric Double Layer Structures at Liquid / Electrode Interfaces by Electrochemical Frequency Modulation AFM”, 7th International Symposium on Surface Science

(ISSS-7), Kunibiki Messe (Matsue, Shimane), Nov. 3, 2014.

10. Ken-ichi Fukui, “ How liquid molecules respond to the electrode potential at the electrochemical interfaces ? ”, Ken-ichi Fukui, ETH Zürich-Osaka Univ. Joint Symposium, Osaka Univ. (Toyonaka, Osaka), Oct. 9, 2014. (招待)

他 43 件

〔図書〕(計 2 件)

1. Yasuyuki Yokota and Ken-ichi Fukui, “Electrochemical Applications of Frequency Modulation Atomic Force Microscopy” in “Noncontact Atomic Force Microscopy”, Vol. 3, S. Morita, F.J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger (eds.), Springer (Berlin), pp.461-479 (2015).

2. 横田泰之, 福井賢一: “液中 SPM による固液界面における固体および液体の局所解析”, “産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術”, シーエムシー出版, pp. 212-222 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

1. 名称: 有機半導体膜の製造方法、製造装置および電気二重層トランジスタ
発明者: 竹谷純二、植村隆文、松井弘之、岡田悠悟、福井賢一、今西哲士、横田泰之、原援又、森野裕介、坂東賢一
権利者: 同上
種類: 日本国特許
番号: 特願 2015-031980
出願年月日: 平成 27 年 2 月 20 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

1. 大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 表面・界面機能化学グループのページ
<http://www.surf.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

2. Recent Achievements of Fukui Lab
<https://www.facebook.com/Recent-Achievements-of-Fukui-Lab-SurfInterface-Chem-Group-in-Osaka-Univ-792442370830639/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福井 賢一 (FUKUI, Ken-ichi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 60262143

(2) 連携研究者

竹谷 純一 (TAKEYA, Junichi)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 20371289

(3)研究協力者

宮本 洋雄 (MIYAMOTO, Hiroo)

坂東 賢一 (BANDO, Ken-ichi)

中条 文哉 (CHUJO, Fumiya)

森野 裕介 (MORINO, Yusuke)