

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K13896

研究課題名（和文）イオン液体フラストレート単分子膜の創成とナノダイナミクス

研究課題名（英文）Frustrated monolayer of ionic liquids

研究代表者

根本 文也（Nemoto, Fumiya）

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・電気情報学群
・講師

研究者番号：50615672

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体は不揮発性、電気伝導性などの特性をもち、導電性フィルムや電気伝導性の潤滑剤など、薄膜状態での使用を応用が期待されている。これらの応用を検討するうえで、相挙動、電気物性や力学物性の理解は欠かせない。本研究では、イオン液体混合系で薄膜のモデル系を作製して物性を評価し、薄膜の構造をリアルタイム測定可能な手法を開発することを目指した。その結果、アルキル鎖長が異なるイオン液体試料を混合することで薄膜が安定化することを見出すとともに、安価かつ高速に薄膜の厚さを測定する手法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、高性能な導電性フィルムや電気伝導性の潤滑剤などの開発につながるものであり、半導体産業や機械産業への波及効果が期待できる。材料開発の面では、長短のアルキル鎖をもつ試薬の混合系が、他の系でも安定に作製する手法として報告されており、同様の手法の適用可能性を示したものと見える。装置開発の側面として、小型分光器を多数並べてスペクトルのピーク位置から算出する手法が、薄膜構造のリアルタイム計測につながる可能性が高い。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquids with non-volatile or electrically conductive properties are promising candidates to use in conductive films and electrically conductive lubricants. The phase behavior and electrical and mechanical properties are essential for investigating these applications. In this study, we aimed to develop a method to fabricate a model system of thin films in ionic liquid mixtures, evaluate their physical properties, and measure the structure of the thin films in real-time. As a result, we found that thin films are stabilized by mixing ionic liquid samples with different alkyl chain lengths and succeeded in developing an inexpensive and fast method to measure the thickness of thin films.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：イオン液体 薄膜 分光法 アルキル鎖

1. 研究開始当初の背景

(1) 分子スケールの特徴的なナノ構造とガラス転移、相転移挙動を示す物質群として、イオン液体が挙げられる。イオン液体は非極性のアルキル鎖と極性部分を併せもつかさ高いカチオン・アニオンからなり、それぞれの部分が微視的に相分離した層状のナノ構造を形成する。その構造は多くの物理化学者の注目を集め、形成メカニズムが明らかにされてきた[F.Nemoto et al., JPCB 2015 他]。その実態は、液体相では短距離秩序である層構造が、低温側の **Sm** 液晶相で(擬)長距離秩序へと成長する、転移エントロピーの小さな相転移である。ただ、イオン液体が長距離秩序を発現させる相互作用は何か？ガラス転移で協同的に運動を凍結する分子数はいくつか？といった基礎的な問題は未解明である。そこで、系とナノ構造のサイズを近づけることが可能な、薄膜を使った研究が有効となる。以上のような秩序化やガラス化に関わる熱力学的性質を理解するため、薄膜状態の流動性や伝導性、構造の検討が求められる。これらは、イオン液体を有力な応用先である潤滑剤や電解質として使用する上でも必要な情報であるが、薄膜状態におけるイオン液体の物性や熱力学的挙動についての先行研究は、少ない状態であった。

(2) (1)の研究を実施するためには、リアルタイムで膜厚を測定・解析可能なシステムを構築する必要がある。そのための方策として、小型で多角測定可能な分光器による構造解析システムを安価に開発することが求められる。光の干渉・回折はリソグラフィや反射防止膜など数多くの応用があるばかりでなく、電磁気学や振動・波動論などの教育的観点からも重要な概念である。その定量解析のためには、回折格子と対応する受光素子が必要である。ただ、それらを備えた従来の **USB** 接続型分光器は高価であるため、複数入射角を利用した高精度解析を実施することが予算の都合上なかなか難しい。最近の **MEMS** (微小電気機械システム) 技術の進歩によって、回折格子と受光素子が一体化された小型素子が開発され、それらを組み込んだ実験装置の開発が進められている。この素子を利用した **USB** 接続型小型分光器が安価に購入可能であり、装置を構築可能であることが期待できる。これらの小型分光器も標準光源による波長校正がなされており、実用上問題がないことが推察されるが、研究現場での適用例は少ない。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、イオン液体の単分子・二分子膜(以下簡単のため、単分子膜と総称)を固体基板支持膜、液体表面膜、自己保持膜としてそれぞれ安定に作製し、その転移挙動の特徴や構造形成に寄与する分子間相互作用を明らかにすることにある。

(2) 本研究では、小型分光器を利用した計測システムの成否を検討したい。そのため、分光感度の波長依存性を参照光強度で除算することで軽減できる反射分光測定を行い、この小型分光器の装置性能を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) イオン液体 **1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide** (**C_mmimTFSI**, **n = 2, 6, 12, 14**, **n** はアルキル鎖長。以下 **C_n** と略する。) の単体・混合物を溶液試料とした。モル分率 ϕ は **n** が小さい試料の分率を示す。気液界面における物性評価として、毛管式表面張力計により気液の表面張力を測定した。固液界面における物性評価として、接触角計により基板に滴下した溶液試料の接触角を測定した。これら溶液試料のアセトン溶解物をガラス基板上でスピコートし、薄膜を作製した。基板は水と洗剤で洗浄・乾燥した後、**UV**/オゾン処理を施し親水化した(水接触角 $< 2^\circ$)。

(2) 小型分光器を使用した測定システムの対象として、ポリビニルアルコール(**PVA**)薄膜の厚さを採用した。熱水に溶解した **PVA** をスピコート法によってシリコン基板上に塗布した。スピコート時の回転速度を変化させ、**PVA** 薄膜の厚さに与える影響についても調べた。得られた干渉データの解析については、スペクトルに対するフィッティングとピーク位置から算出する **2** 手法を比較し、それらの精度について検証した。また、触針式段差計により厚さのクロスチェックを行った。

4. 研究成果

(1) 図 1 に **C2-C12** 系、**C6-C12** 系、**C2-C14** 系のイオン液体単体・混合物における表面張力 γ のモル分率依存性を示す。それぞれの試料はほぼ一定の表面張力値を示した。図 2 に同一試料群のガラス基板上の接触角のモル分率依存性を示す。**C2-C12** 系では混合物の接触角が最大で単体の半分程度まで減少したが、**C6-C12** 系ではモル分率にほぼ比例する値が得られた。**C2-C14** 系では接触角の絶対値がそもそも小さい値であり、溶液が基板に濡れやすい。

図 3 に C2-C14 系 ($\phi = 25\%$)、C6-C14 系 ($\phi = 50\%$) のガラス基板上で作成した薄膜の顕微鏡像を示す。C2-C14 系の薄膜は 1 週間以上基板に付着した状態を保持した。一方で、C6-C14 系の薄膜は数時間程度で脱濡れし、薄膜状態が保持されなかった。前者についてエリプソメトリ法で測定した厚さは、およそ 400 nm であった。

まとめると、TFSI 系イオン液体の気液の界面ではアルキル鎖長や混合比に関わらずほぼ同一の表面張力を示す。これは、既報の通り [F. Nemoto et al., J. Mol. Liq. 2021 他]、イオン液体がアルキル鎖を大気方向に張り出して配列していることを示唆している。一方で、長短のアルキル鎖をもつ溶液間の混合試料は、低い接触角を示し、固液界面で基板に安定に吸着する。そうでない溶液については接触角が低下せず、吸着状態も不安定である。これらの結果は、長短のアルキル鎖によるフラストレートによって、固液界面で特異的な構造を形成して接触角を低下させ、基板近傍で吸着が促進されていることを示唆している。

長短のアルキル鎖をもつ試薬の混合系は、有機半導体において単分子膜を安定に作製する手法としてすでに活用されており [S. Arai et al., Adv. Mater. 2018 他]、同様の手法が異なる系においても適用可能であることが本成果により示されたといえる。

(2) 図 4 は、反射干渉スペクトルから 2 通りの方法で算出された PVA 薄膜の厚さのスピコート速度依存性である。速度の増加とともに、薄膜の厚さは薄くなり、その速度依存性は従来のものと一致した。触針式段差計による結果ともよい一致を示している。つまり、当該装置は強度・分解能ともに良い精度でスペクトルを計測可能であり、簡易的な解析方法も有効であることがわかった。

小型の分光器を多数並べてスペクトルのピーク位置から算出する手法は、装置や計算のコストが低く、リアルタイム計測を実施するうえで有益な手法である。本成果はすでにリアルタイム計測に関する手法開発に対して重要な知見を与えており [W. Huang et al., Applied Sciences 2024 他]、大きな波及効果をもつことが期待できる。

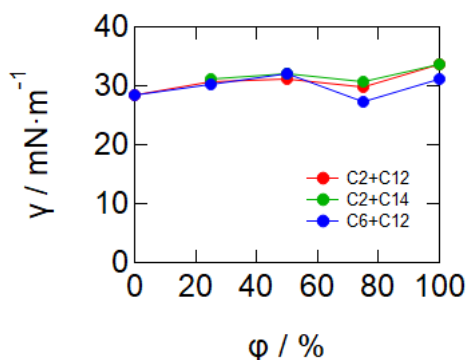


図 1 表面張力の濃度依存性。φ は小さい n を有する試料の分率

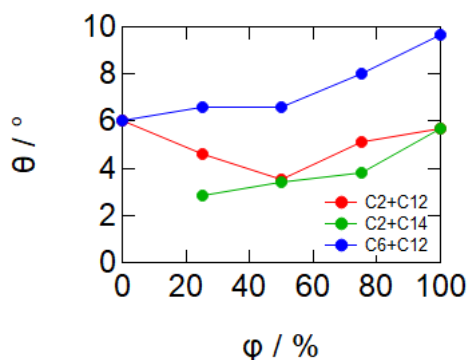


図 2 接触角の濃度依存性

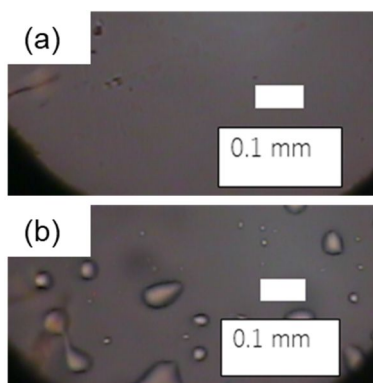


図 3 イオン液体薄膜の顕微鏡像。(a) C2-C14 系 ($\phi = 25\%$)、(b) C6-C14 系 ($\phi = 50\%$)

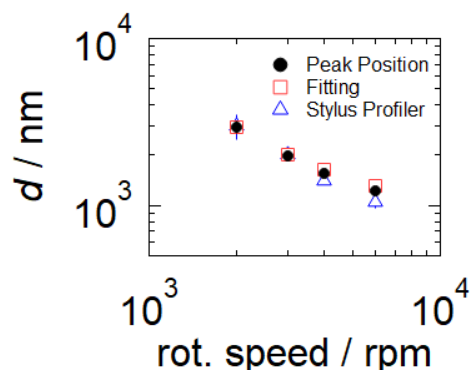


図 4 PVA 薄膜厚さのスピコート速度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Nemoto Fumiya, Yamada Norifumi L., Satoh Setsuo | 4. 巻 1040 |
| 2. 論文標題 Performance of position-sensitive flat-panel and resistor type photomultiplier tube detector on neutron reflectometer SOFIA at J-PARC | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment | 6. 最初と最後の頁 166988 ~ 166988 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nima.2022.166988 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Nemoto Fumiya | 4. 巻 54 |
| 2. 論文標題 Thickness and birefringence of thin films assessed by interferometry using a low-cost spectrometer | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Spectroscopy Letters | 6. 最初と最後の頁 707 ~ 714 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00387010.2021.1991382 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Nemoto Fumiya, Yamada Norifumi L., Hino Masahiro, Aoki Hiroyuki, Seto Hideki | 4. 巻 18 |
| 2. 論文標題 Neutron reflectometry-based <i>in situ</i> structural analysis of an aligning agent additive for the alignment of nematic liquid crystals on solid substrates | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Soft Matter | 6. 最初と最後の頁 545 ~ 553 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1SM01355F | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumiya Nemoto, Norifumi L. Yamada |
| 2. 発表標題 Adsorption of cationic surfactant from various solutions on solid substrates |
| 3. 学会等名 International Conference on Neutron Scattering 2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 根本文也, 山田悟史 |
| 2. 発表標題 陽イオン性界面活性剤吸着挙動の溶媒依存性 |
| 3. 学会等名 日本中性子科学会 第22回年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 根本文也, 阿部洋 |
| 2. 発表標題 プロパノール・四級アンモニウム系イオン液体混合系のCO ₂ 雰囲気における構造解析 |
| 3. 学会等名 第12回イオン液体討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 根本文也 |
| 2. 発表標題 アルコール添加ミセルの構造と表面吸着挙動 |
| 3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 根本文也, 阿部洋 |
| 2. 発表標題 ヨウ素混合イオン液体の表面構造 |
| 3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Fumiya Nemoto, Fumi Tatabatake, Norifumi L. Yamada, Shin-ichi Takata, Hiroki Iwase, Hideki Seto |
| 2. 発表標題 Structural change of lamellar under shear flow at solid surface |
| 3. 学会等名 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-----------------------------|
| 1. 発表者名 根本文也, 久下博生, 瀬戸秀紀 |
| 2. 発表標題 アルコール添加したミセルの吸着 |
| 3. 学会等名 日本中性子科学会 第23回年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 根本文也, 阿部洋 |
| 2. 発表標題 CO ₂ 中のプロパノール・四級アンモニウムイオン液体系の液体構造 |
| 3. 学会等名 第13回イオン液体討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 根本文也, 阿部洋 |
| 2. 発表標題 プロパノール-四級アンモニウムイオン液体系の構造 |
| 3. 学会等名 2023年度量子ビームサイエンスフェスタ |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 根本文也, 阿部洋 |
| 2. 発表標題 CO2中のプロパノール・四級アンモニウムイオン液体系の構造 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会 |
| 4. 発表年 2024年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| リサーチマップ https://researchmap.jp/fnemoto |
|--|

| 6. 研究組織 | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|