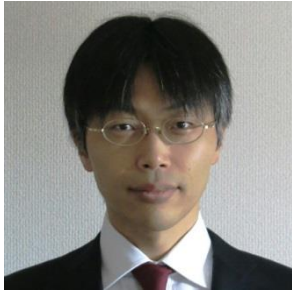


有機トランジスタ動作電圧低減に向けて---イオン液体の作る電気二重層構造

Structural study of electric double layer formed by an ionic liquid



若林 裕助 (Yusuke WAKABAYASHI, Dr. Sci.)

大阪大学 基礎工学研究科 准教授

(Associate Professor, Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

日本物理学会 日本放射光学会

受賞：日本放射光学会奨励賞 (2008) 日本物理学会若手奨励賞(領域 7) (2011) 平成 25 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2013)

著書：Chapter 21 "Pico-Scale Electron Density Analysis of Organic Crystals" in "Fundamentals of picoscience", Edited by K. Sattler (2013) CRC press, pp.391-410.

研究専門分野：物性物理

はじめに 有機 EL をはじめとして、有機半導体を利用した電子デバイスはシリコンと大きく異なる応用を可能とする。そのような有機デバイスの問題点の一つが、動作電圧の高さである。動作電圧を低減するための手法の一つとして、イオン液体をゲートに用い、界面に形成する電気二重層を利用する手法が提案されている。電気二重層は電気化学の教科書の最初に必ず出てくるが、実際に観測するのは適切な手法が無いために難しい。イオン液体は通常の電解液と異なり溶媒を持たないため、通常の電解液より薄く強い電気二重層が期待される。しかし現段階でイオン液体が形成する電気二重層がどのような構造・性質を持つかはまだ解明されていない。ここでは、そのイオン液体の電気二重層構造を直接観測する事に成功した測定について紹介する。

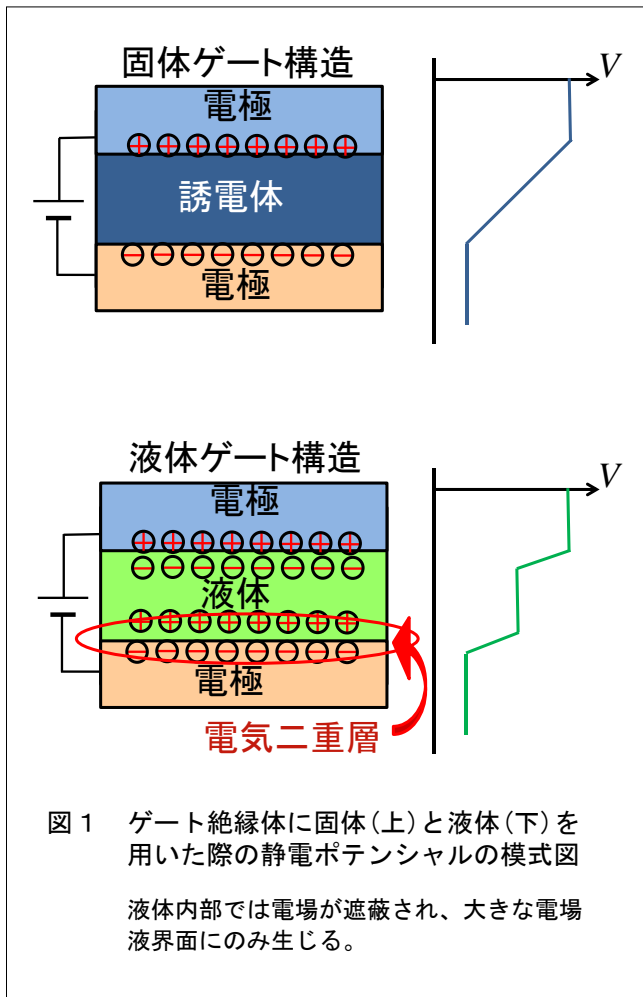
1. 研究目的・背景

有機 EL ディスプレイに代表されるように、有機半導体を用いて作る電子デバイスは、広く用いられているシリコンとは異なる特性を持っている。軽量、柔軟であるのみならず、デバイス作製に高温のプロセスが入らないために、原理的には安価に製造できる。実際、有機デバイスを作製するインクジェットプリンタ技術の開発も行われており、多品種少量生産に適したデバイス技術であるとも言えよう。このような有機半導体だが、シリコンと異なり様々な分子が利用される事も相まって基本的な部分によくわかっていない事が多い。有機半導体中の電気伝導の機構がバンド伝導なのか、キャリアが格子欠陥などにトラップされていて、そのトラップ間を飛び移る形で伝導するのか、といった基礎的な事も研究中の課題である（これについては、どうも物質に依存して両方の場合があるらしい） [1]。

有機半導体 FET を作製した時、実用上問題となるのはその高い動作電圧である。最低でも 10V、場合によっては 50V 程度のゲート電圧が必要となる例が多い[1]。これを低減するために液体ゲート構造が提案された[2]。電解液でも良いが、溶媒を持たず、陰イオン（アニオン）と陽イオン（カチオン）のみからなる液体であるイオン液体を用いることで、非常に薄い電気二重層を形成し、低い印加電圧で強い電場を界面に印加することができる（図 1）。これによって、有機 FET の動作電圧は 1V 以下にまで低減できることが報告された。イオン液体による強電場印加法は、このようにトランジスタの動作電圧を大きく低減させる用途だけでなく、例えば、SrTiO₃ に強電場を印加することで超伝導を引き起こす[3]、あるいは、コバルトの超薄膜に強電場を印加することで強磁性転移温度を 100K もずらす[4]など、色々な効果が最近報告されている。しかしながら、イオン液体の形成する電気二重層を直接観測した例は非常に少なく、電圧がかかった状況でイオン液体と固体の界面で何が起きているかは主に理論的に研究されてきた。理論的には、電圧印加によって界面からかなり遠方までアニオンとカチオンが交互に配列する層状構造が期待され[5]、また、大電圧印加によって界面に複数層にわたりアニオンあるいはカチオンが密集する構造も提案された[6]。物性測定からは、場

有機トランジスタ動作電圧低減に向けて---イオン液体の作る電気二重層構造

Structural study of electric double layer formed by an ionic liquid



面の構造を見る場合もあるが、固液界面ではそのような整形も不可能である。原子・分子レベルの分解能を持つ電気二重層の観測は、X線反射率法によって成される。

今回、イオン液体の形成する電気二重層を観測するために、図2に示した液体試料セルを用意した。中心に置いた金の単結晶は、原子レベルで平滑で、かつ、化学的に安定な電極である。液体室にイオン液体を満たし、液体中に置いた白金電極と金結晶の間に電圧を加えた。以下、印加電圧は白金電極に対する金電極の電位を表す。

イオン液体は様々な種類があるが、ここではアニオンとカチオンのイオン直径がどちらも約1nmである

N, N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (DEME⁺ · TFSI⁻)

を選んだ。イオンの大きさを揃えたのは、静電エネルギーと幾何学的な配置の間での不整合が起こらないように、問題を単純化するための配慮である。逆に、極端に大きさの異なるアニオンとカチオンを選んだ場合にどうなるかは興味深い問題であるが、まだそこまで研究が進んでいない。

合によっては、界面で電気化学反応が起こっているのではないかと考えられる例もある[7]など、かなりの混乱が見られる。しかしながら、測定による擾乱が少ない非接触の手法で、外部電場を制御しながら電気二重層構造を観測した例は従来無かった。そこで、筆者らはこのイオン液体による電気二重層構造を観測することを目的に界面の構造解析を行った[8]。

2. 手法

電気二重層は固液界面に形成され、界面からの距離に対して電荷がどのように分布しているかを観測することでその構造を観測できる。固体表面の構造は、通常、原子間力顕微鏡や走査トンネル顕微鏡で調べられるが、これらは面内方向の構造を見る手法であり、深さ方向の情報を与えない。固体-固体界面であれば、厚さ数ナノメートルの断面を作って透過電子顕微鏡で界



金(111)結晶でできた電極表面までX線を通し、かつ、傾けても液体が流れない試料セルを設計した。金電極と白金線の間に電圧を印加した。電圧は白金線の電位を基準にした金の電位で表記する。

有機トランジスタ動作電圧低減に向けて---イオン液体の作る電気二重層構造

Structural study of electric double layer formed by an ionic liquid

X線はポリイミドフィルムとイオン液体を通して電気二重層に達し、そこから反射したX線強度を検出した。この試料セルは電気化学の研究に用いられるものを参考にして、この研究のために設計したものであり、液体に吸収されるX線の量が極力少なくなるように工夫してある。測定は大型放射光施設 SPring-8 のBL-13XUで行った。使用したX線の波長は1.24Åである。この研究に放射光を用いる利点は、大強度、かつ平行なX線を得られる点にある。反射率測定では平行度が非常に重要であり、放射光の利点が大きい手法である。

3. 結果と解析

図3(a)に測定結果を示した。横軸の 2θ が散乱角(入射X線と散乱X線のなす角)、縦軸が散乱X線の強度である。 $2\theta=0\text{deg}$ は試料に当たらなかったX線が検出器に直接入る状況に対応する。X線の波長域では一般的な物質の屈折率は1よりやや小さく、そのために固体表面にすれすれに入射したX線は全反射される。今回の光学系では、 $2\theta < 0.8\text{deg}$ の範囲で全反射が生じる。それより、広角側での反射率プロファイルは、界面近傍の電子密度を反映し、粗い近似で言うと電子密度分布のフーリエ変換が散乱X線の振幅に比例する。電子密度分布が変われば反射率プロファイルも変わる。

測定結果を見ると、印加電圧を+3Vから-3Vに変化することで、多少の反射率プロファイルの変化が観測された。この変化が測定誤差でないことを確認するために、散乱X線の強度変化率 $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$ を図3(a)のインセットにプロットした。ここで、 I^+ , I^- は印加電圧が+, -であるときの散乱強度である。こうしてみると、10%程度の散乱強度変化が電圧によって誘起されていること、及び一度目の測定と二度目の測定で結果に良い再現性があることがわかる。この結果から、電圧印加に伴い界面付近の電子密度が可逆的に変化している事がわかる。

では、どのような構造が実現しているのだろうか。これを解明するために、界面付近の電子密度を様々な形でモデル化し、図3(a)インセットに示した実験結果を再現できる界面の電子密度分布を再構成した。ここで、金の結晶側の構造は印加電圧によって変化しない

と仮定した。そう仮定する根拠は、金属内部では電場が遮蔽され、その遮蔽距離も原子サイズを大きく下回するためである。一方、液体側はアニオンとカチオンで電子密度が異なるため、印加電場によってアニオンとカチオンの配置が変化することで、電子密度分布が変化する。結果的にこれが反射率スペクトルの変化を引き起こす。そこで、液体部分のみについて電子密度分布をモデル化した。

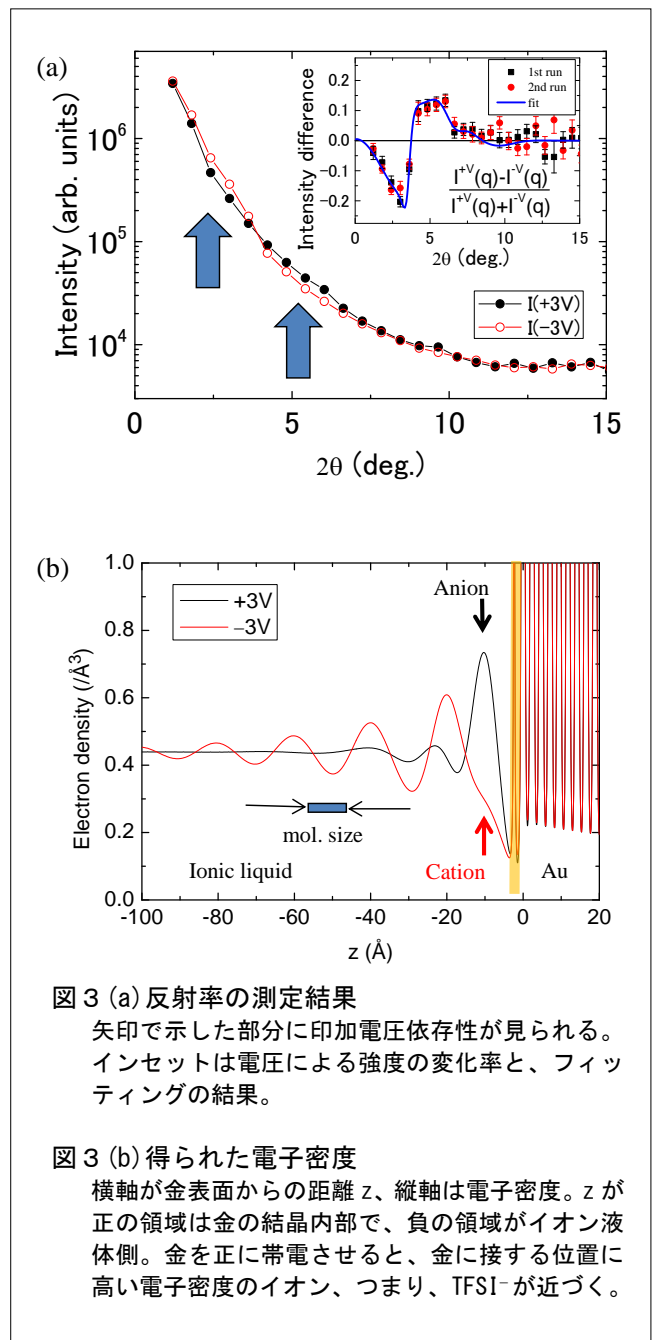


図3 (a) 反射率の測定結果

矢印で示した部分に印加電圧依存性が見られる。インセットは電圧による強度の変化率と、フィッティングの結果。

図3 (b) 得られた電子密度

横軸が金表面からの距離 z 、縦軸は電子密度。 z が正の領域は金の結晶内部で、負の領域がイオン液体側。金を正に帯電させると、金に接する位置に高い電子密度のイオン、つまり、TFSI⁻が近づく。

有機トランジスタ動作電圧低減に向けて---イオン液体の作る電気二重層構造

Structural study of electric double layer formed by an ionic liquid

液体の電子密度を再現する構造モデルには、様々なものが考案されている。最も単純なものはスラブモデルと呼ばれ、異なる電子密度を持つ薄板（スラブ）を重ね、界面から充分遠いところでは液体全体を平均した電子密度になるというモデルである。スラブの枚数を増やすことで、好きなだけ複雑な構造モデルを作ることができる。その一方で、スラブの厚さとその電子密度、及びスラブ間の電子密度変化の鋭さ（界面の幅）がパラメータとなり、単純なモデルである割にパラメータの数が多くなる。限られた実験結果から、はっきりした結論を言うことが難しくなりがちなモデルでもある。界面から n 層目のイオンの平均位置とその標準偏差を用いてガウス関数で電子密度を再現する **Distorted Crystal (DC)**モデルと呼ばれるモデルが、類似研究では比較的上手く液体構造を再現しており、筆者らが試したスラブモデル（1層、2層）、DCモデルを含む6種の液体構造モデルの中でもDCモデルは、比較的少ないパラメータで実験結果をよく再現することに成功した。以下、このモデルで得た液体構造（図3(b)）について考察する。

アニオン TFSI⁻の方がカチオン DEME⁺より電子密度が高い。そのため、高い電子密度の位置にはアニオンが余計に居ると解釈できる。金の電位を+3Vにした場合はアニオンが、-3Vにした場合はカチオンが金に接している。ここまでは直感的に想像する通りの構造である。それより遠方側では、特に-3Vの場合に顕著であるが、アニオンとカチオンの分布がかなり遠方まで周期的に並んでいる、つまり、アニオンとカチオンが層状構造を形成している事がわかる。この層の厚さは分子の長軸方向のサイズとほぼ一致しており、電極表面と平行な面に極力多くのイオンを詰め込もうとした場合に期待される配置になっている事がわかる。界面のごく近傍では極度に高い密度でイオンが配置しており、+3Vの結果では、電子密度の高いアニオンとくらべてさえ2割も高い密度を持っているように見える。このような特異な構造が電圧印加によって形成される事がわかった。

4. 今後の展望

印加電圧に依存してイオン液体の内部でアニオンと

カチオンの配置が変わり、電気二重層が形成されている様子を直接観測できた。このような測定は過去に例がなく、筆者らの測定で初めて観測された構造である[9]。理論的に予想されていた層状構造を観測することができた一方、少なくとも DEME-TFSI では、界面に複数層にわたってアニオン（あるいはカチオン）が蓄積するような構造は生じないことがわかった。以上の結果から、実際のデバイスにイオン液体電気二重層を用いた場合に何か有用な提言ができるだろうか。高速動作を目指す場合、今回観測された層状構造は有害であろう。広い範囲の秩序構造を形成するには長い時間が必要である。定量的にどの程度時間がかかるかは、時分割の反射率測定を行えばわかる。物性測定でそこからかけ離れた時定数が出てくるのであれば、そこには何か別の要因が関与しているはずで、高速動作に向けた策はまた変わってくるに違いない。このような問題の切り分けをするためにも、物性と独立に構造を観測することが必要である。

さて、今回の結果では、ある意味、想像通りのものが見えているのであるが、このような測定ができるようになったことで次の道が開けてくる。

まずは、このような電気二重層構造が形成される過程を実時間で観測する研究の可能性である。界面のアニオンとカチオンの位置の入れ替わりに要する時間は、分子動力学計算によると数ナノ秒である[10]。しかし、実験的には秒の時間スケールでもまだ完了しない変化がキャパシタンスに見られており[11]、最初に述べたように電気化学反応が生じている例もあると思われる。今年に入り、アメリカのグループが筆者らと同様の測定手法を用いて時間分解測定を行うことに成功し[10]、電気二重層構造の形成に関する時間発展が直接観測できるようになった。今後、電気二重層の形成過程について微視的な理解が進むと期待される。

次に、電気二重層によって強電場を印加された物質の側の構造変化を観測するという方向性である。今回の解析では、金原子を全く動かないものとして解析しているが、絶縁体や半導体であれば固体側の分極も当然生じる。通常では発生しない物性が電気二重層の利用によって観測される例もあるため、強電場印加による物性変化と対応付けるのは物性の起源を解明する面

有機トランジスタ動作電圧低減に向けて---イオン液体の作る電気二重層構造

Structural study of electric double layer formed by an ionic liquid

白い試みである。代表的な有機半導体であるルブレン単結晶にゲート電圧を印加した際に表面構造が変化するかどうか、固体ゲート構造を用いて筆者らは測定を行っており、その結果としては界面付近で何の構造変化も観測できなかった[12]。様々な種類の有機半導体に対して、大電場をかけた構造測定を行うのはこれまでに無い試みであり、有機半導体デバイスの基礎物理を知る上で必要なステップであろうと考えている。

謝辞

ここで紹介した研究は、東レ科学技術研究助成、科学研究費補助金、グローバル COE プログラムの支援の下、木村剛教授、山本涼介氏、森崎はづき氏(阪大)、坂田修身博士(物材機構)、下谷秀和准教授(東北大)、岩佐義宏教授、H.-T. Yuan 博士(東大)との共同研究で行われました。

参考文献

- [1] J.Takeya *et al.*, In-Crystal and Surface Charge Transport of Electric-Field-Induced Carriers in Organic Single-Crystal Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007).
- [2] T.Uemura *et al.*, Low-voltage operation of n -type organic field-effect transistors with ionic liquid, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103301 (2009).
- [3] K. Ueno *et al.*, Electric-field-induced superconductivity in an insulator, *Nature Materials* **7**, 855 (2008).
- [4] D. Chiba *et al.*, Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature, *Nature Materials* **10** 853 (2011).
- [5] M. Sha *et al.*, Double-Layer Formation of [Bmim][PF₆] Ionic Liquid Triggered by Surface Negative Charge, *Langmuir* **26** 12667 (2010)
- [6] M.Z.Bazant, B.D.Storey, and A.A.Kornyshev, Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding, *Phys. Rev. Lett.* **106** 046102 (2011).
- [7] Y. Kaji *et al.*, Characteristics of conjugated hydrocarbon based thin film transistor with ionic liquid gate dielectric, *Organic Electronics* **12** 2076–2083 (2011)
- [8] R. Yamamoto *et al.*, External electric field dependence of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/Au interface, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 053122 (2012).
- [9] アニオン・カチオンの見分けがつかないものの、層状構造についてはAFMでの観測例がある。R. Hayes *et al.*, Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111) Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation, *J. Phys. Chem. C* **115** 6855 (2011).
- [10] A.Uysal *et al.*, Structural Origins of Potential Dependent Hysteresis at the Electrified Graphene/Ionic Liquid Interface, *J. Phys. Chem. C* **118**, 569 (2014).
- [11] H.-T. Yuan *et al.*, High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double Layers of Ionic Liquids, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1046–1053 (2009).
- [12] Y.Wakabayashi *et al.*, Interface structure of the rubrene crystal field effect transistor, *J. Appl. Phys.* **110** 102206-1-3 (2011).

この研究は、平成21年度SCAT研究助成の対象として採用され、平成22～24年度に実施されたものです。