

イオン液体を用いた真空材料プロセス

Vacuum process for materials fabrication with ionic liquids

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 **松本 祐司**

Yuji Matsumoto, PhD (Professor)

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 助教 **丸山 伸伍**

Shingo Maruyama, PhD (Assistant Professor)

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University



キーワード

イオン液体、真空材料プロセス、蒸着

01 | はじめに

イオン液体は、1992年に水や空気に対して安定な1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([emim][BF₄])が報告¹⁾されて以来、電気化学²⁾や有機合成溶媒³⁾を中心に幅広い分野で応用されてきた。イオン液体の多くは、化学・熱的に安定で、室温において蒸気圧が非常に低いといった特徴をもつことから、不揮発性の液体として使われる例が多い。実際、イオン液体は10⁻⁷ Pa以下の超高真空中でも蒸発せず液体として安定である。このユニークな液体を真空材料プロセスで利用するという試みは、2006年に鳥本先生(名古屋大)と桑畑先生(阪大)らによって最初に報告された⁴⁾。イオン液体に金を直接スパッタすることで、高分散した金ナノ粒子がイオン液体中に生成するというものである。同年には、Seddonらが、イオン液体の減圧蒸留が可能であることを発表⁵⁾しており、イオン液体と真空というキーワードの組み合わせが、物質・材料研究の新しい潮流として認知され始めた年であると言える。一方、溶液からの結晶化手法の1つであるフラックス法からヒントを得て、酸化物の融液を酸化物薄膜作りの真空プロセスで利用する研究⁶⁾に取り組んできた我々のグループも、同時期にイオン液体の存在を知り、有機結晶育成のフラックス、さらには溶液反応場として、イオン液体を真空中で使うことができるのではないかと着想した。本稿では、我々がこれまでに開発してきたイオン液体そのものの真空蒸着技術と、イオン液体を介した真空蒸着法による結晶成長やポリマー合成などの新しい真空材料プロセスについて紹介する。

02 | イオン液体の赤外レーザーを用いた真空蒸着法の開発

我々はまず、酸化物薄膜の経験から、基板上におけるフラッ

スとしてのイオン液体量を精密に制御する必要があると考え、イオン液体の真空蒸着手法の開発に取り組んだ。低分子有機半導体の精密蒸着のために共同開発していた連続発振赤外線(CW-IR)レーザー蒸着法⁷⁾を改良し、波長808 nmの半導体レーザー光を①数10 msのパルス状に成形し集光させる、②レーザー波長に吸収をもたないイオン液体に光吸収体としてSi粉末を混ぜることで間接的に熱をイオン液体へ伝達する、という工夫を施すことで、基板上における有効膜厚が1秒あたり0.01 nmオーダーのナノレベル蒸着量制御を実現した⁸⁾。図1に我々がよく用いているイミダゾリウム系イオン液体の模式図と、蒸着手法の概要を示す。一般的な高真空チャンバーに、CW-IRレーザーを、集光レンズを介して窓から導入し、チャンバー内のイオン液体ターゲットに照射することで対向した基板上にイオン液体が蒸着される。蒸着量を水晶振動子式膜厚計でリアルタイムにモニタリングした結果、パルス成形されたレーザーのオン・オフに対応してデジタルに蒸着量が制御できていることが示された(図1(c), (d))。一方Si粉末を混合しない場合は、連続、パルス成形とも制御性が非常に悪いことが分かる(図1(c))。本手法で基板上に蒸着されたイオン液体の多くは、分解せずに蒸着されていることを核磁気共鳴(NMR)や飛行時間型質量分析(TOF-MS)などで確認している。また、蒸気圧の異なるイオン液体の混合物をターゲットとして蒸着を行うと分留が起こることから、本手法は、無機薄膜の作製によく用いられるパルスレーザーアブレーションとは異なり、基本的に熱的なプロセスであることが分かっている。このようなナノレベルの蒸着が可能になると、複数のイオン液体を交互に蒸着することで、基板上でナノレベルの混合を行うことも可能となる⁹⁾。基板上に蒸着されたイオン液体は、一般に多くの基板上で図2(a)のように液滴状となる。このような1つあたりfL(フェムトリットル)~aL(アトリットル)レベルの極微小液滴は、次節で述べるように結晶成長のための反応場(容器)として使うことができる。他方で、基板表面にイオン液体と親和性の高い表面修飾(ここではC₆₀層)を行うことでナノレベルの均一膜を作ることも可能である(図2(b))。

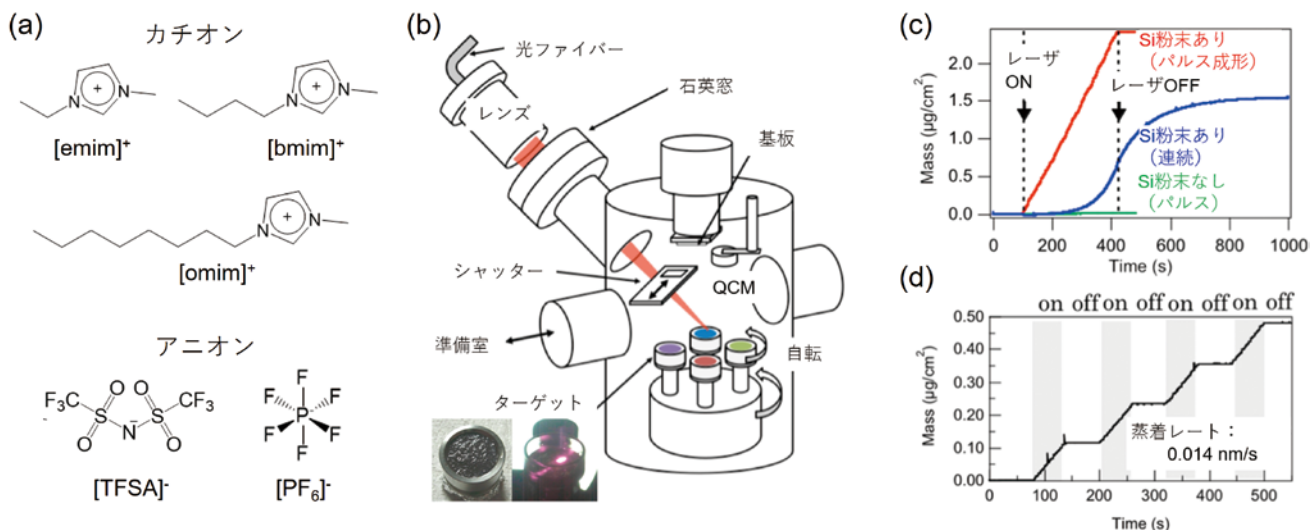


図1 (a)本研究で主に用いたイオン液体のカチオンとアニオン、(b)CW-IRレーザー蒸着装置模式図、(c)Si粉末の有無による[emim][TfSA]蒸着レートの比較、(d)レーザーのオン・オフに対する応答性。

(a)[bmim][PF₆]液滴/Sapphire (b)[omim][TfSA]液膜/C₆₀/Si

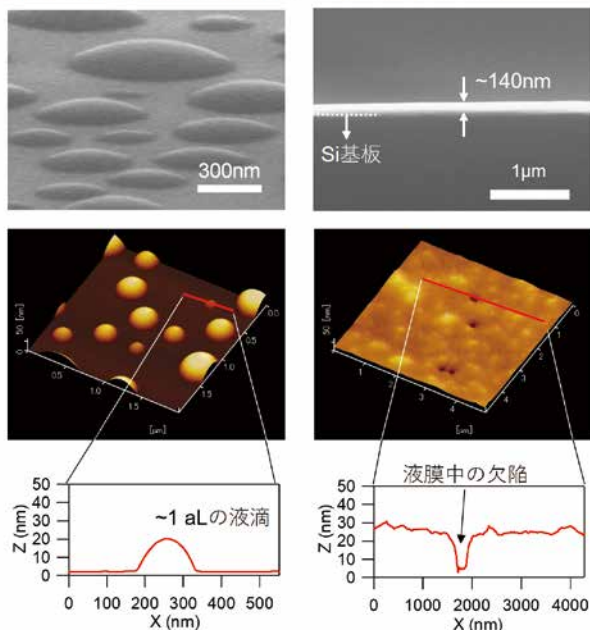


図2 (a)サファイア基板上的[bmim][PF₆]液滴、(b)C₆₀バッファ層/Si基板上的[omim][TfSA]液膜。

03 | イオン液体中を介した真空蒸着法によるアルカリハライド結晶の作製

イオン液体の赤外レーザー蒸着手法を使って最初に試みたのが、イオン液体を介したアルカリハライド結晶の作製である¹⁰⁾。イオン液体はイオンのみからなる塩の一種であることから、無機塩とは強いクーロン相互作用を介して親和性が高いと考えられ、特異な反応場として機能することが期待された。まずイオン液体を介した真空蒸着法概念図を図3に示す。真空蒸着あ

るいは大気中で滴下することによりイオン液体を基板上に準備したのち、原料をイオン液体上に真空蒸着によって気相供給する。気相から原子・分子状態でイオン液体に到達した原料は、イオン液体表面もしくはイオン液体中で、凝集・結晶化・化学反応等を起こす。これがイオン液体を介した真空蒸着法の基本的なプロセスである。

この方法で、サファイア(0001)基板上に前もって真空蒸着したイオン液体1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆])液滴中に、基板温度110℃でアルカリハライドの1つであるKBrを供給すると、図4(a)に示すように六角形の板状結晶がイオン液体の液滴“容器”内のみ生成した。X線回折(XRD)からこの結晶は基板上で(111)エピタキシャル成長していることが確認され、原子間力顕微鏡(AFM)から表面が平坦な(111)面を持っていることが分かった。一般に、アルカリハライドの(111)面は同一イオンのみからなる極性面であることから不安定で結晶外形に現れにくく、実際、イオン液体が無い場合は安定な(100)面のファセットを作る。この極性面の安定化は、イオン液体の特徴の1つである大きな極性に拠るものである。最近では濡れたイオン液体膜を2次元の“容器”とすることで、面内方向の成長の制限をなくし、同じイオン液体フラックス量でもより面内サイズが大きいKBr結晶を作る(図4(b))ことがわかってきた¹¹⁾。1 aLレベルの液滴から均一な液膜まで様々な反応場をデザインすることができるようになり、イオン液体を介した真空蒸着法によるものづくりの自由度が大幅に向上したといえる。

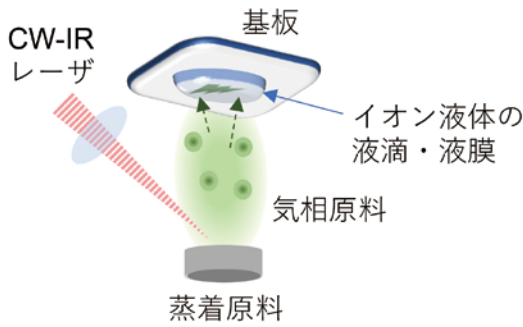


図3 イオン液体を介した真空蒸着法の模式図。

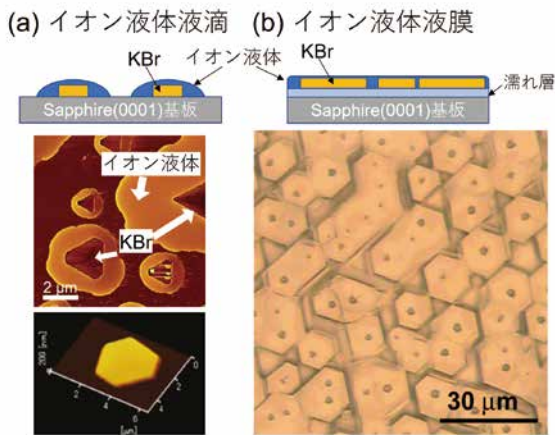


図4 [bmim][PF₆](a)液滴、(b)液膜(~100 nm)中にできたKBr結晶。

04 | 低分子有機半導体結晶の作製

有機結晶は、比較的弱い結合力であるファン・デル・ワールス力によって結晶を形成するため、無機結晶のような高温加熱下での結晶成長が困難である。特に基板上での有機薄膜成長においては、基板からの再蒸発によって加熱下では膜が形成されない場合がある。また、一般的に、良質な結晶性薄膜の作製に有効な基板上での低い過飽和度を実現するために蒸着速度を小さくする方法が用いられるが、結果的に成膜時間が長くなる傾向にある。本節では、図5に示すペンタセンとC₆₀という、それぞれp型、n型を示す低分子有機材料について、イオン液体を介した真空蒸着法を適用した例を紹介する。なお、これらの結晶作製においては、大気中で0.5~1 μLのイオン液体を前もってピペットで滴下した基板を真空チャンバー内に入れ、原料を真空蒸着するという方法をとった。

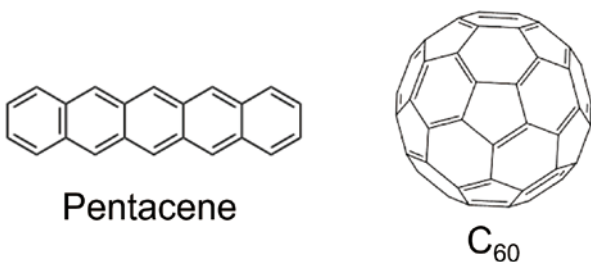


図5 ペンタセンとC₆₀の分子構造。

ペンタセンは、高い移動度を示すp型有機半導体として多くの研究がなされている。一般に、真空蒸着で作られたペンタセンの薄膜はサブミクロン~ミクロン程度の粒界を形成しており、これがデバイス特性の問題点となることが指摘されている。最近では、化学気相輸送法などで作製される有機単結晶を用いたトランジスタなどで高い移動度が報告されており、薄膜においても結晶性を向上させることが重要である。イオン液体を介した真空蒸着法によりペンタセン結晶を作製^{12,13)}するにあたって、まずはペンタセンが溶解しやすいイオン液体を探した。いくつかの市販のイミダゾリウム系イオン液体について溶解度を調べた結果、1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([omim][TFSA])が比較的ペンタセンを溶解することが分かった。図6(a)の光学顕微鏡写真は、異なる蒸着速度・基板温度で蒸着後の液滴内に析出したペンタセン結晶である。低温・低蒸着速度では針状結晶が形成されたが、これは、イオン液体の粘度が高いため、溶解したペンタセンが十分に均一に拡散できず、偶然出会った結晶核に取り込まれていくため、拡散律速による速度論的成長が起こったと考えられる。一方、低蒸着速度で基板温度を上げると再蒸発により結晶が析出しなくなってしまった。そこで、蒸着速度を上げることで基板温度が高い場合でも、結晶核生成とその成長が可能となり大きな板状結晶が生成した。これは、温度が高い場合、ペンタセンがイオン液体へも溶けやすくなることに加えて拡散もしやすくなるため、結晶成長のやり直し(安定サイトへ

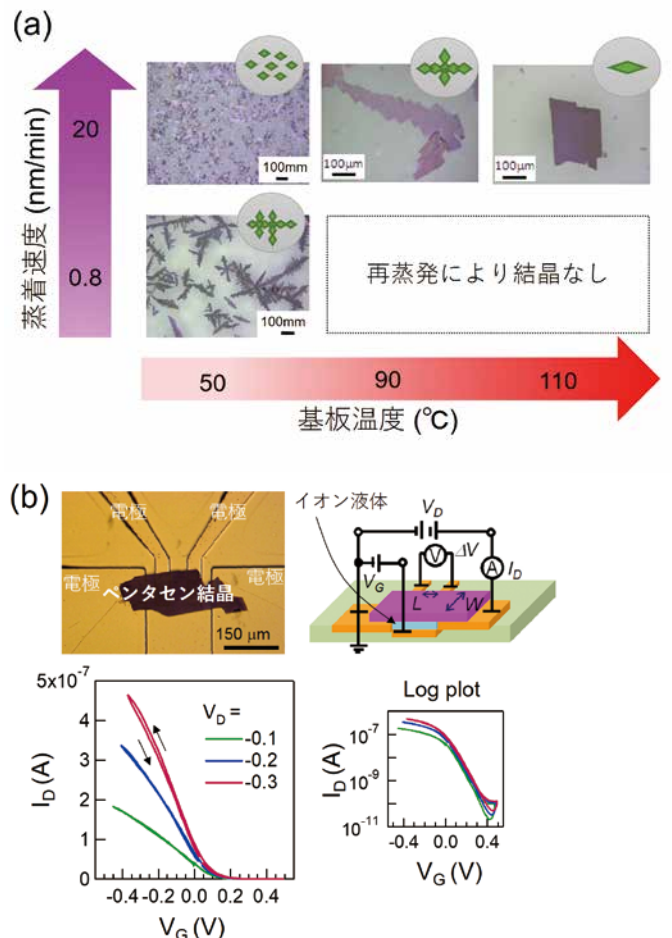


図6 イオン液体中で作製したペンタセン結晶の(a)異なる基板温度・蒸着速度における光学顕微鏡像、(b)イオン液体ゲート電界効果トランジスタの構造と特性。

の吸着)が可能となる平衡状態に近い結晶成長、つまり熱力学的成長が支配的になったためと考えられる。以上の検討から、ペンタセンのイオン液体中での成膜は基板温度110℃、蒸着速度20 nm/min(この蒸着速度は有機化合物の一般的な蒸着速度から見れば非常に大きい)という条件が適していることが分かった。さらに、得られた結晶のXRDから格子定数を分析すると、ペンタセンで報告されている薄膜相、バルク相、単結晶相の結晶多形の中で、熱力学的に最も安定な単結晶相が形成されていることが分かった。このことは、前述した平衡状態での結晶成長の結果と考えられる。イオン液体の種類を変更した場合には溶解性が低くなるほど針状結晶が形成されやすくなったが、粘性の低い場合には比較的板状になりやすいなど、イオン液体中でのペンタセンの溶解、拡散が結晶形態に大きく影響していることが示唆された。

次に、このようにして作った数100 μmサイズのペンタセンの板状結晶を[omim][TFSA]から取り出して、一旦2-プロパノールで洗浄した後、図6(b)のような*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([P13][TFSA])を用いたイオン液体ゲート電界効果型トランジスタを作製し、大気中でデバイス特性を測定した¹⁴⁾。伝達特性にはほとんどヒステリシスが見られず、オン・オフ比は10⁴以上と見積もられた。ヒステリシスがほぼ現れないことは、チャネルにおけるトラップサイトが少ないことを示唆している。また、電界効果移動度は最大で5 cm²/Vsと見積もられ、真空蒸着により作製したペンタセンで、しかも大気中での動作としては高い移動度を達成した。この高い移動度は、イオン液体ゲートであることが1つの大きな要因であると思われるが、イオン液体を介して作ったことによる効果も考えられる。飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)によって、2-プロパノールで洗浄したペンタセン結晶の深さ方向分析を行ったところ、イオン液体成分元素が結晶内部ではほぼ検出されなかったが、結晶表面では検出された。また、ペンタセンは容易に酸化されペンタセンキノンになることが知られているが、イオン液体を介して作ったペンタセン結晶では、原料のペンタセン粉末や通常の蒸着法による薄膜と比較してペンタセンキノンがより少ないことが確認できた。これは、真空蒸着とイオン液体中での結晶成長により、昇華と再結晶化というプロセスを経るため、ペンタセンがより精製されたことと、残存するイオン液体が結晶表面をコーティングすることで表面の酸化が抑制された結果ではないかと考えている。このようなイオン液体中での結晶成長による精製と表面保護の効果は少なからずデバイス特性の向上に寄与していると考えられ、本結晶成長手法の有機デバイス分野における有用性が示された。

次に、C₆₀の例を示す¹⁵⁾。C₆₀はn型特性を示す数少ない低分子有機材料の1つで有機薄膜太陽電池等を作る際によく用いられる。通常の蒸着では微粒子状に凝集しやすく、結晶性の高い薄膜は、MoS₂やマイカなどの層状化合物上や、ペンタセンをシード層とした基板上でのエピタキシャル成長の報告があるものの、ペンタセン同様に良質な薄膜を作製しにくく、イオン液体を介した成長で良質な結晶を作製できないか検討した。C₆₀についても事前に溶解性を調査したところ、ペンタセンと同じく[omim][TFSA]が比較的よく溶解したためこれを用いた。まず、イオン液体をサファイア基板に滴下し、その後、基板温度100℃、蒸着速度約8 nm/minでC₆₀を蒸着したところ、ペンタ

センとは異なり、島状に凝集した三次元の単結晶二次粒子が形成した(図7(a))。イオン液体を介さない場合は、非常に小さなグレインからなる薄膜が形成する。さらに、あらかじめC₆₀を溶かし、C₆₀で飽和した[omim][TFSA]を用いると、結晶どうしの合体による二次粒子が比較的少なく、六角板状の結晶が多く成長することが分かった(図7(b))。これは、比較的粘度の高いイオン液体中ではC₆₀の拡散が遅いためである。C₆₀を含まないイオン液体に蒸着した場合には、溶液中での安定した拡散が初期成長で実現されないのに対し、C₆₀で飽和した[omim][TFSA]の場合には結晶核の近くに初期成長から十分な濃度のC₆₀が存在し、より安定な濃度勾配が形成され、準平衡的な成長が実現したためと考えられる。

イオン液体を介してサファイア基板上に作製したC₆₀結晶は、ペンタセンとは異なり、2-プロパノール洗浄によっても基板から剥がれず、基板上に直接核形成していることが示唆された。そこで、基板に層状化合物MoS₂(0001)を用い、基板温度100℃、蒸着速度約2.5 nm/minで蒸着を行ったところ、図7(c)左に示すようなステップ&テラス表面を持つ平坦な六角形の二次元結晶が形成された。XRDから、C₆₀はMoS₂(0001)上にエピタキシャル成長していることが確認された。また、蒸着速度を6 nm/minで、液滴の膜厚がより薄い場合(図7(c)右)では、より密で連続的な薄膜が形成された。もともとMoS₂(0001)上ではイオン液体が濡れやすく(接触角10度以下)、サファイア基板と比較して厚さが薄いイオン液体膜が形成される。これらの結果は、蒸着速度増加の効果だけでなく、イオン液体を薄くしたことで、過飽和度が増加し、基板上での核生成と二次元的な成長が促進されたためと考えられる。このようなイオン液体の厚さの効果は、ペンタセンにおいても見られており、濡れ性を向上した基板上で蒸着により作製した厚さ約100 nmのイオン液体では、ペンタセンが基板に付着、核形成して成長することが分かっている¹³⁾。

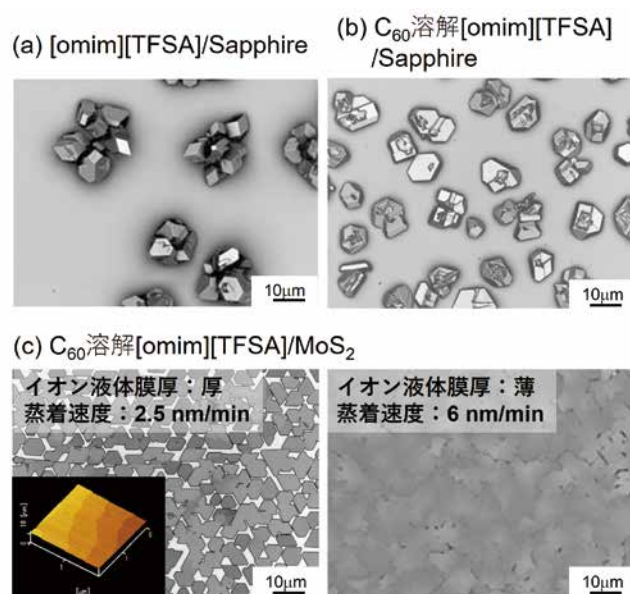


図7 サファイア基板上において(a)純粋な[omim][TFSA]、(b) C₆₀溶解[omim][TFSA]を介して成長、(c) MoS₂基板上でC₆₀溶解[omim][TFSA]を介して作製したC₆₀結晶の光学顕微鏡写真(インセットはAFM像)。

05 | 網目構造をもつ
ポリウレア薄膜の作製

最後に、イオン液体を介した真空蒸着法を、これまで紹介してきた結晶成長だけでなく、ポリマー重合へ適用した例を示す¹⁶⁾。網目構造をもつポリマー材料は、その細孔構造や大きな表面積を利用して、フィルターや触媒担持体として用いられる。ここでは、2,7-diaminofluorene (DAF)と4,4'-methylenebis(2-chlorophenyl isocyanate) (MBCI)をモノマー原料としたポリウレアの合成(図8(a))を、イオン液体を介した真空蒸着により試みた。1 μm 厚の[omim][TFSA]膜をPVA被覆Si基板にスピコートにより作製し、そこに室温でDAFとMBCIを共蒸着し、200 $^{\circ}\text{C}$ 、10分のポストアニールを行った。図8(b)はイオン液体の有無とポストアニールの有無を比較したFT-IRスペクトルである。イオン液体の有無にかかわらず、as-deposited膜にはN=C=O基由来の吸収ピークが2270 cm^{-1} にみられ、重合が完全に進んでいないことがわかる。また、ポストアニールによりN=C=Oピークが完全に消え、C=O結合由来の1650 cm^{-1} のピークが現れたことから、重合が十分

に進行したことが示唆された。ここで、イオン液体を介したas-deposited膜においては、イオン液体が無い場合と比較して、N=C=Oピーク強度が有意に小さくなっており、重合の結果であるC=Oピークがはっきりと現れている。これは、イオン液体があることで、室温においても共蒸着中の重合反応が促進されていることを示唆している。さらに、作製されたポリウレア膜のAFM・SEM観察(図8(c))から、イオン液体がない場合は平坦であるのに対して、イオン液体を介して重合した場合は3次元網目構造が形成されることが分かる。この網目構造は、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([emim][TFSA])や1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([bmim][TFSA])などのアルキル鎖長の異なるイオン液体を使った場合でも形成され、粘度が低いほど網目サイズが大きくなる傾向にあったことから、イオン液体中でのモノマーの拡散過程が網目構造形成の重要なファクターとなっていると考えられる。このように、イオン液体を介した真空蒸着法により、網目構造をもつポリウレア膜を直接合成することができた。

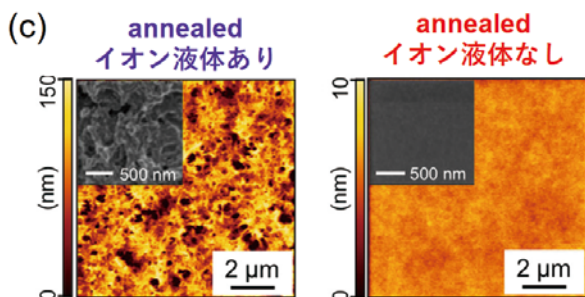
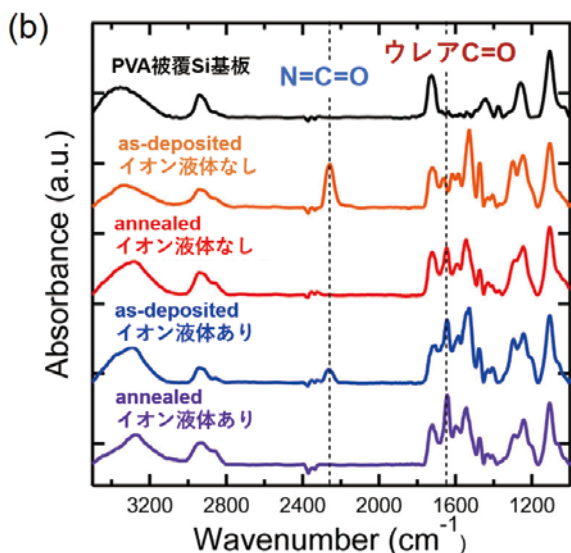
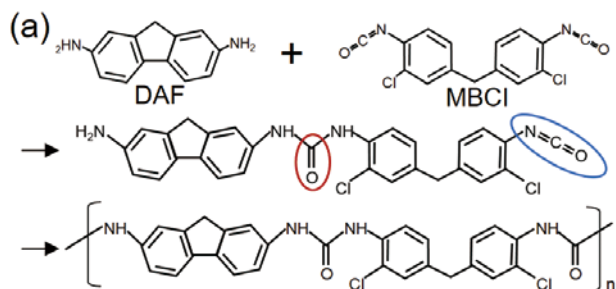


図8 (a)ポリウレアの合成スキーム、(b) FT-IRスペクトル、(c) AFM像(インセットはSEM像)。

06 | おわりに

本稿ではこれまでに我々が開発してきたイオン液体を用いた真空材料プロセスについて、イオン液体そのものの蒸着から無機/有機結晶作製、ポリマー合成までいくつかの例を取り上げて概説した。我々はここで紹介した以外にもドナー・アクセプター錯体の結晶合成¹⁷⁾等にも成功しており、また最近では他グループから、同様の手法によってルブレン¹⁸⁾やtris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3)¹⁹⁾の結晶作製が報告されるなど、真空材料プロセスにおけるイオン液体の活用はさらなる広がりを見せている。これまでの研究を通じて、イオン液体を真空中の溶液反応場として利用する際のポイントがいくつか見えてきた。それは、基板温度・蒸着速度などの蒸着時の基本的操作パラメータや、イオン液体への物質の溶解度や拡散係数といった材料固有のパラメータだけでなく、反応場の形状、すなわち基板におけるイオン液体の量や厚さ、濡れ性の重要性である。これらを制御することで、一般の真空蒸着や溶液反応では難しい様々な形態・性質を持った材料を作ることが可能となる。今後は、有機・無機を問わず、より幅広い材料へ本手法を展開したいと考えている。

参考文献

- 1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0**, 965-967 (1992).
- 2) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, H. Ohno, Ed., (Wiley-Interscience, New York, 2005).
- 3) *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton, Eds., (Wiley-VCH:Weinheim, Germany, 2007).
- 4) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl Phys Lett* **89**(24), 243117 (2006).
- 5) M. J. Earle, J. M. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **439**, 831-834 (2006).
- 6) Y. Matsumoto, R. Takahashi, H. Koinuma, *J Crystal Growth* **275**(1-2), 325-330 (2005).
- 7) S. Yaginuma, K. Itaka, M. Haemori, M. Katayama, K. Ueno, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Appl. Phys. Express* **1**(1), 015005 (2008).
- 8) S. Maruyama, Y. Takeyama, H. Taniguchi, H. Fukumoto, M. Itoh, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Yamamoto, Y. Matsumoto, *ACS Nano* **4**(10), 5946-5952 (2010).
- 9) S. Maruyama, H. Taniguchi, Y. Takeyama, M. Itoh, Y. Matsumoto, *Sci Technol Adv Mater* **12**, 054204 (2011).
- 10) S. Kato, Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst Growth Des* **10**(8), 3608-3611 (2010).
- 11) M. Yamauchi, S. Maruyama, N. Ohashi, K. Toyabe, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **18**, 3399-3403 (2016).
- 12) Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth & Des.* **11**, 2273-2278 (2011).
- 13) Y. Takeyama, S. Mantoku, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **16**, 684-689 (2014).
- 14) Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083303 (2012).
- 15) Y. Takeyama, S. Maruyama, H. Taniguchi, M. Itoh, K. Ueno, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **14**, 4939-4945 (2012).
- 16) Y. Ohsawa, R. Takahashi, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *ACS Macro Lett.* **5**, 1009-1013 (2016).
- 17) K. Kuroishi, S. Maruyama, N. Ohashi, M. Watanabe, K. Naito, Y. Matsumoto, *J. Crystal Growth* **453**, 34-39 (2016).
- 18) S. Horike, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FT03 (2014).
- 19) S. Horike, M. Misaki, Y. Koshiba, M. Morimoto, K. Ishida, *Chem. Lett.* **45**, 1156-1158 (2016).