

新規ガスセンサ応用を目指した イオン液体ナノ薄膜の構造と物性の解明

東北大学大学院 工学研究科 応用化学専攻
丸山 伸伍

要旨

本研究では、「液体分子ナノエレクトロニクス」の開拓へ向けて、イオン液体を固体基板上においてナノスケールでハンドリングし、基板上でイオン液体を液滴から完全な濡れ膜まで自在に形状を制御する基盤技術を確立した。さらに、イオン液体ナノ薄膜におけるイオン伝導現象を明らかにした上で、新しいガスセンサへの応用可能性を示した。

1. 研究目的と成果

現代ナノエレクトロニクスは主に固体材料によって実現されているが、液体のもつ究極のフレキシビリティ等の特徴を活かした液体ナノエレクトロニクスは、固体材料の限界を突破する可能性がある。しかし、液体においてはそのナノスケールでの精密な量制御や固体基板上での安定な濡れ性の制御が容易でないことから、ナノエレクトロニクス実現に必要不可欠な薄膜作製技術は実現していなかった。ナノレベルの液体膜が安定に作製できれば、これまでバルク液体に埋もれて直接的な観察が困難だった、固液界面の特異な液体構造や物性を種々の表面科学的な手法や電気測定によって調べることが可能となり、基礎的な観点からも大変興味深い。そこで我々は、分子デザイン性や不揮発性等のユニークな特徴をもつイオン液体に着目し、前述の問題をクリアして、イオン液体ナノ薄膜を作製し、その物性を明らかにするとともに、ガスセンサへの応用の可能性を探ることを目的とした。

【成果 1】基板上におけるイオン液体濡れ性メカニズム
イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro methylsulfonyl)amide ([emim][TFSA])を原子レベルで平坦なサファイア基板上で蒸発させることで、数 nm の強く吸着した層(以下“濡れ層”と呼ぶ)が形成し、その上ではイオン液体の濡れ性が大きく向上することを見出した。大気中での[emim][TFSA]接触角測定の結果、蒸発温度 300°Cにおいて最も濡れ性が向上することが分かった(図 1(a))。この温度は、昇温脱離法によるカチオンの脱離スペクトル(図 1(b))から、150°C付近のバルク液体の脱離ピークと 400°C付近の濡れ層の脱離ピークの間にあり、濡れ層の脱離温度以上では、接触角が未処理基板とほぼ同じ値となることから濡れ層が、濡れ性の向上に重要な役割を果たしていることが分かった。

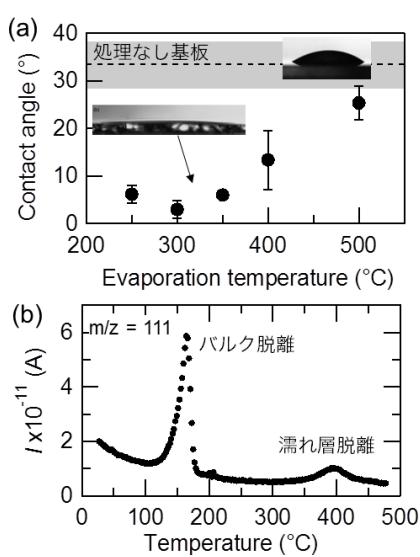


図1. (a)[emim][TFSA]接触角の蒸発処理温度依存性。(b) [emim][TFSA]液滴(有効膜厚220 nm)の昇温脱離スペクトル。

【成果 2】イオン液体ナノ薄膜におけるイオン伝導

くし形電極をあらかじめ蒸着した絶縁性サファイア基板上に濡れ層を形成し、イオン液体[emim][TFSA]を独自に開発してきた赤外レーザ蒸着法^[1]により蒸着することで完全に濡れたイオン液体ナノ薄膜を作製した(図2(b))。さらに、試料を大気暴露せずにイオン伝導度の膜厚依存性を真空中で測定した。液滴や濡れ層のみでは基板とほぼ同じでイオン伝導が観察されなかつたのに対し、液膜では伝導があり、図2(c)のように10 nm以下の領域では膜厚に比例して上昇し、それ以上ではほぼ一定の値となった。この結果はイオン液体が10 nm以下の時基板からの相互作用の影響でバルク液体よりも固くなっていると考えられ、過去の固体に挟まれたイオン液体の粘度の上昇^[2]や構造化^[3]等の報告と定性的には矛盾しない。

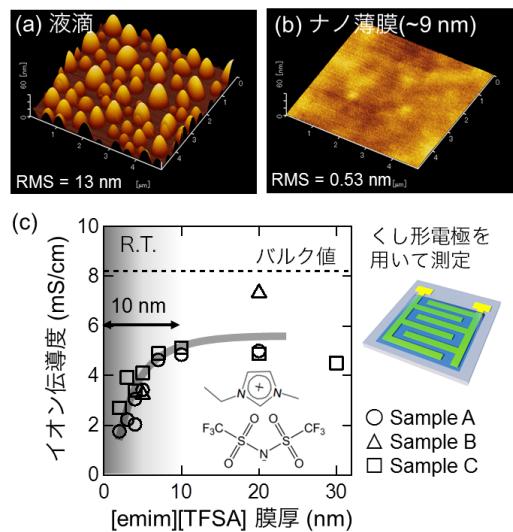


図2. [emim][TFSA]の(a)液滴と(b)ナノ薄膜のAFM像。(c)[emim][TFSA]薄膜のイオン伝導度の膜厚依存性。

【成果 3】イオン液体ナノ薄膜のガスセンサ応用

イオン液体ナノ薄膜を大気圧の窒素、酸素、大気等に暴露したときのインピーダンス Z の変化を測定した。 $Z(0.1\text{ Hz})$ を各ガス暴露時についてプロットすると、イオン液体[emim][TFSA]の薄膜(8 nm)においては、酸素や窒素に対してはほとんど応答を示さないのに対し、大気暴露時のみ Z が約 25%低下した。[emim][TFSA]は疎水性イオン液体であるが約 2wt%までは含水することが知られており^[4]、この結果は大気中の水分が溶け込んだことを検出できたものと考えられる。

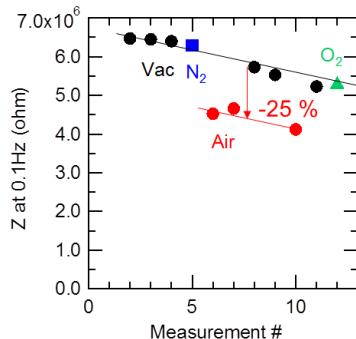


図3. [emim][TFSA]薄膜の Z の雰囲気依存性

2. まとめと今後の課題

本研究では、イオン液体を固体基板上に薄膜化するための濡れ性向上処理法を新たに開発し、その濡れ性向上に寄与する強吸着層の存在を明らかにした。さらに、その濡れ性を向上させた基板上に、完全に濡れた2次元的なイオン液体ナノ薄膜を作製し、10 nm以下の領域でイオン伝導がバルクよりも低下することを見出した。また、大気中の水分をインピーダンス変化として検出できることを明らかにし、イオン液体ナノ薄膜のガスセンサとしての応用可能性を示した。今後は、イオン液体薄膜のガス検出感度向上・検出対象ガス種の拡大や、動作原理の詳細について解明を行う必要があり、さらに研究を展開する。

【参考文献】[1] Maruyama et al., *ACS Nano* **2010**, 4, 5946. [2] Mezger et al., *Science* **2008**, 322, 424. [3] Ueno et al., *PCCP* **2010**, 12, 4066. [4] Crosthwaite et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5113.