# AFM を用いた導電性高分子ワイヤー電解重合の液中観察

## The observation of electrolytic polymerization of conductive polymer wire by using AFM in solution

阪大院工 [1]，物質・材料研究機構 [2]，JST さきがけ [3]，○岡田将 [1]，中山知信 [2]，新ヶ谷義隆 [2]
桑原裕司 [1]，赤井恵 [1,3]

Osaka Univ.[1], NIMS[2], JST PRESTO [3], °M. Okada[1], T. Nakayama[2], Y. Shingaya[2],
Y. Kuwahara[1], M. Akai-Kasaya[1,3],

E-mail: okada@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

高い電気伝導性と安定性を併せ持つ導電性高分子である PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))は，モノマーである EDOT(3,4-Ethylenedioxythiophene)を酸化重合させることにより通常生成する．しかしながら EDOT と電解質の混合溶液中で針状の金電極に矩形波電圧を印加すると，PEDOT が電極の先端からワイヤー状に重合成長するという性質が知られている[1]．PEDOT ワイヤーが電極間を架橋することによりコンダクタンス値が増加することを利用し，我々は電極間を重合する PEDOT ワイヤーを抵抗変化素子として用いて，ニューラルネットワークによる学習を行うためのハードウェアを作製する研究を行っている[2]．本研究では PEDOT のワイヤー状重合についてより詳細に調べるため溶液中 AFM を用いて，Au コートしたカンチレバーに様々な大きさや周波数の矩形波電圧を印加することによって，ナノギャップのカンチレバー－電極間に起こる重合反応をフォースカーブならびに AFM 像から観察し，ワイヤー状重合のメカニズムについて考察を行った．

実験の試料としてガラス基板上に Au / Cr = 90 / 10 nm の膜厚で堆積した電極を用いて，EDOT を 0.05 M とイオン液体である BMIPF6(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)を 0.05 M をアセトニトリルに溶かした溶液を用意した．溶液中でタッピングモードによりスキャンを行い 20 μm×20 μm の像を取得し，続いて，コンタクトモードによってフォースカーブを取得した．その後，カンチレバーと電極表面を 200 nm だけ離してワイヤー状の重合を発生させる矩形波電圧を印加し，フォースカーブを取得した．その後再び 20 μm×20 μm の像を取得した．周波数 1 MHz，大きさ 5 Vp-p の矩形波電圧を Fig.1(a)に示した位置に印加したところ，AFM 像に重合架橋形成を示す典型的な電極表面構造の乱れと凹みが見られた(Fig.1(b))．印加電圧を 1, 0.5, 0.1 Vp-p と小さくしていっても同様の AFM 像の変化が見られた．PEDOT:BMIPF6 ワイヤーの酸化電位がおよそ 0.5 V であることを考えると，極めて小さい印加電圧でワイヤー状重合が起こったことになる[3]．詳細な成長機構については考察中であるが，電極間の距離が近づくにつれて電極間の拡散層が減少し，EDOT の重合による溶液ポテンシャルの変化の影響が大きくなったのではないかと考えている．

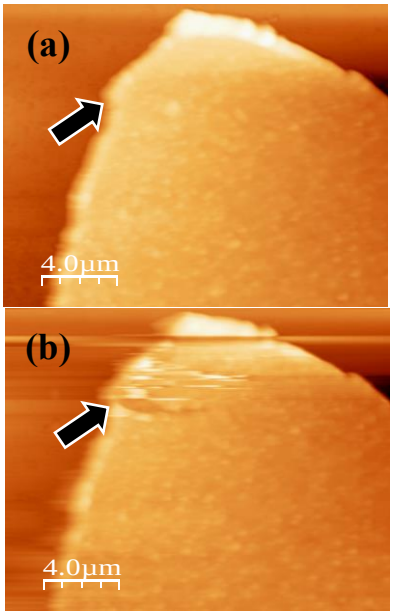


**Fig.1 AFM image of tip of Au electrode in solution (a) before applied voltage and (b) after applied 1 MHz, 5 Vp-p voltage**

[1] A. Das C.H., Lei, M. Elliott, J.E. Macdonald, M.L. Turner, *Organic Electronics* **7**, 181-187(2006).
[2] 岡田他，第 65 回応用物理学会春季学術講演会，18a-F104-12(2018).
[3] B. Kannan et al., *Journal of Materials Chemistry* **22,** 18132(2012).