

第 60 回放射線化学討論会
 高エネルギー荷電粒子照射が誘起する固相重合反応を
 用いた垂直配向有機ナノワイヤの形成

京都大学大学院工学研究科 香山 一登*, 櫻井 庸明,
 関 修平

1 はじめに

ナノテクノロジーの発展に伴い、有機ナノワイヤの開発とその機能開拓が盛んに行われている¹⁾。高分子化合物の溶液を出発としたエレクトロスピニング法²⁾や電気流体力学的印刷法³⁾などによるトップダウン的な方法や、低分子化合物の結晶成長を主としたボトムアップ的な構築手法⁴⁾などが報告されている。

これに対して我々の研究グループは、考え得る最も細いビームとして単一粒子に着目し、材料に高エネルギー荷電粒子を照射することでナノワイヤを形成できる単一粒子ナノ加工法 (SPNT 法) を報告している (Fig. 1a)⁵⁻⁸⁾。ビームの収束という概念を捨て去り、最小単位である単一粒子スケールを扱うことで、極限まで小さい空間領域にエネルギーを付与することができる。その反面、化学反応を十分に起こすために単一粒子だけでエネルギーを賄う必要があるため、加速器で加速し十分に大きなエネルギーを有する荷電粒子を用いる。これは、電離放射線の一種である重粒子線に分類され、特に Swift Heavy Ion に分類されるイオンを用いている。SPNT 法では、荷電粒子の照射によってその飛跡に沿った円柱状空間でのみ架橋反応を誘起し、一次元の不溶性ナノゲルを形成する。その後、粒子線を照射した薄膜を有機溶媒に浸漬させることで、未照射部位のみが溶媒中に溶出しナノワイヤが単離さ

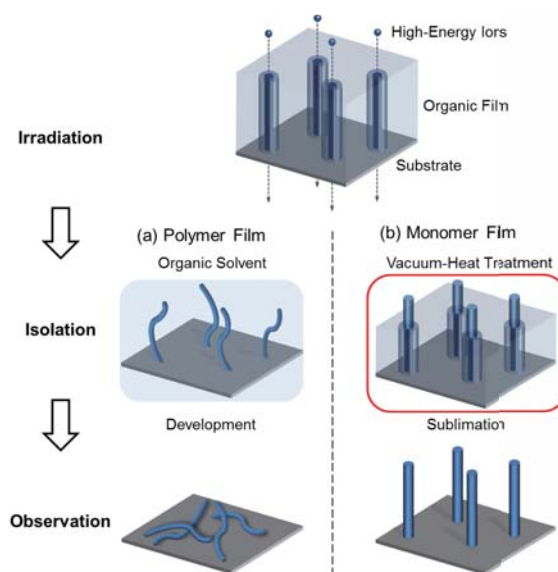


Figure 1. Schematic illustration of nanowire fabrication processes by high-energy particle irradiation.

れる。一般に、長鎖高分子では、少ない架橋反応点でも容易に不溶性ナノゲルが形成されるため、単一粒子が与えるエネルギーによる化学反応密度で十分に不溶化が可能となり、放射線分解型でないさまざまな高分子からナノワイヤが形成できることを実演している。本手法においては、照射する粒子の数密度が得られるナノワイヤの数密度に対応し、用いる高分子薄膜の厚さがナノワイヤの長さに対応することから、これらのパラメータの制御が容易であることも大きな特徴である。

さて、高分子薄膜でなく低分子薄膜を素材として同

Fabrication of Standing Organic Nanowires through Solid-State Polymerization Induced by High-Energy Charged Particle Irradiations
 Kazuto KAYAMA*, Tsuneaki SAKURAI and Shu SEKI (Kyoto University),
 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂
 TEL: 075-383-2572, E-mail: seki@moleng.kyoto-u.ac.jp

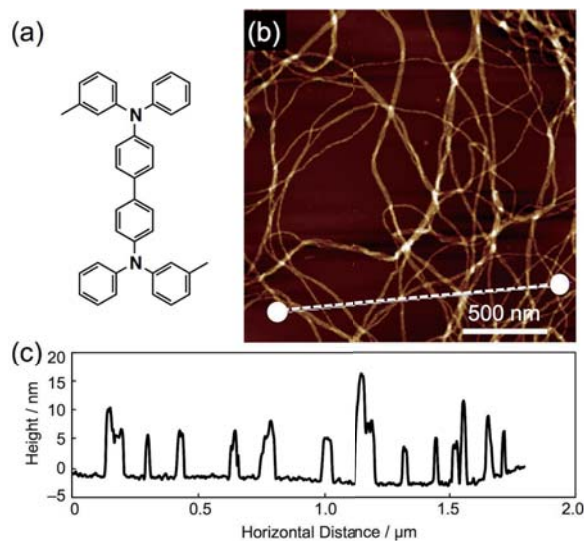


Figure 2. (a) Chemical structure of N,N'-diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)benzidine (DPDTB). (b) AFM topographic image of nanowires from DPDTB after 490 MeV Os irradiation at 10^9 ions cm^{-2} and subsequent development with hexane and toluene. (c) cross-sectional profile along the dotted line in (b). Reproduced with permission from Ref. 11.

手法を適用し不溶化するためには、格段に高い反応点密度が必要となることが予想される。我々は最近これに取り組み、適切な化合物系を選択し高効率で重合反応を誘起することで、低分子からもナノワイヤを単離することが可能であることを見出している⁹⁻¹³。高分子化合物の架橋反応とは異なり、低分子化合物がナノワイヤ長のスケールで不溶化するには、円柱状空間で連鎖重合のような効率的な化学反応が起こり、重合物が非共有結合的な相互作用で絡まり合うことで安定なナノワイヤを形成する必要がある。我々はこれを単一粒子誘発線形固相重合法 (Single-Particle Triggered Linear Polymerization: STLiP 法) と名付けた。特に低分子のケースにおいては、原料の有機溶媒への溶解速度が高分子と比較して大きいため、照射部位と未照射部位の溶解性の対比をつけることが容易であり、その結果として現像操作中のナノワイヤの断片化・崩壊を抑制した極めて鮮明な原子間力顕微鏡像および走査型電子顕微鏡像を捉えることに成功している (Fig. 2)。これは、低分子化合物を出発原料にしたからこそこの結果であると考えている。

繰り返しになるが、本手法では粒子線照射後の薄膜

を有機溶媒に浸漬させる操作のみでナノワイヤを単離できる。しかし、溶媒の張力によりナノワイヤは溶媒中で基板と接し相互作用することで、基板に対して寝た配向を不可逆的にとることになる。実際に、顕微鏡像を取得するとわかることであるが、ナノワイヤは常に基板上に二次元的に分布して観測される。単離前は基板に対して垂直に配向しているナノワイヤをそのままの形で単離できないのか。我々は、高分子化合物にはない低分子化合物の昇華特性に着目した。すなわち、未照射部位を昇華によって除去することで、基板上に垂直に配向したナノワイヤを得ることができないのではないかと考えた (Fig. 1b)。今回は、過去に剛直なナノワイヤの形成が報告されているフラーレン誘導体 C_{60} ⁹⁾ を中心に、その他の昇華性物質を対象として薄膜を作成し、粒子線照射実験を行い、有機溶媒現像と昇華の単離方法の差異によるナノワイヤの形態・配向の違いを調べた。

2 実験・結果

量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロンにより生成された各種イオンビームを使用した。照射試料は、シリコン基板を洗浄・UV/O₃ 処理後、対象とする低分子化合物を真空蒸着によって基板上に成膜することで作製した。高真空中 ($\sim 10^{-4}$ Pa) でイオンビームを照射密度 1×10^{11} cm^{-2} で薄膜に照射した後、有機溶媒への浸漬による現像もしくは高温・高真空条件で未照射部位の昇華を行った。その後、基板上に単離されたナノワイヤを原子間力顕微鏡 (AFM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) により直接観察し、サイズや形態の評価を行った。有機蒸着によって作成した C_{60} フラーレン薄膜に 1×10^{11} cm^{-2} で 490 MeV ^{192}Os 粒子線を照射した。1,2-ジクロロベンゼンによる現像後の AFM 観察では倒れたナノワイヤが確認されたが (Fig. 3a)、未照射部位を昇華させると、基板上に垂直に配向したナノワイヤの形成が確認された (Figs. 3b, d)。また AFM の断面形状測定から垂直配向ナノワイヤの高さが元の薄膜の厚さ 250 nm を反映していることも確認した (Fig. 3(c))。次に Fig. 4(a) に示すテトラフェニルベンジジン (TPB) 薄膜に 350 MeV ^{129}Xe を照射し、同様の操作を行った。現像・昇華によって形態の異なるナノワイヤが観察された (Figs. 4b-e) が、昇華単離によっても、直立するには至らなかった。また、他の昇華性物質数種類においても同様の結果が観察され、フラーレンの場合のように直立したナノワイヤは単離されなかった。このことから、直立ナノワイヤを

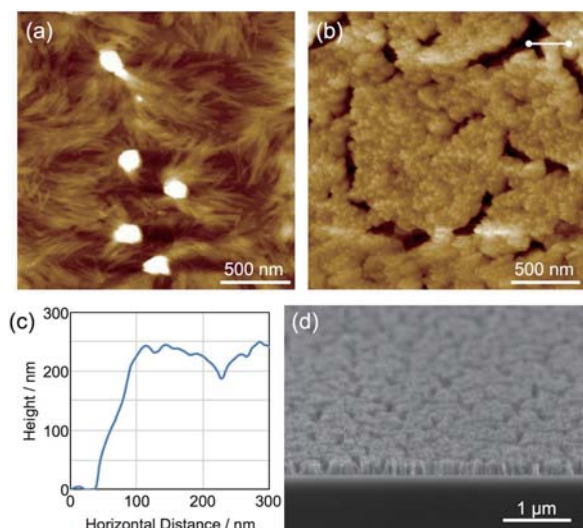


Figure 3. AFM images of nanowires from C₆₀ after 490 MeV Os irradiation at 10¹¹ ions cm⁻² and subsequent (a) development with 1,2-dichlorobenzene or (b) sublimation. (c) Height profile indicated as white line in (b). (d) SEM image of C₆₀ nanowires after sublimation.

形成するためには、対象物質が昇華性であること以外に、形成されるナノワイヤが剛直である必要があると考えられる。また、今回、照射密度 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ という、本手法の中では比較的高いものを用いた。Fig. 3cの走査型電子顕微鏡像からもわかるように、近傍のナノワイヤ同士が寄り添って集まることで直立を保持しているようにも見える。照射密度を低下させた際の検討結果に興味を持たれる。

3 まとめ

昇華特性を有する低分子化合物に単一粒子ナノ加工法を適用し、昇華によるナノワイヤの単離によって、基板上に垂直に配向したナノワイヤを形成することを試みた。溶媒現象と比べて、昇華単離したナノワイヤは基板垂直方向により高い配向性を有している様子が観察されたが、現状ではC₆₀ フラーレンナノワイヤのみが直立するに至った。このことから、昇華によって単離されるナノワイヤが直立するためには、高い剛直性が必要である可能性が高い。また、本研究によってペリレンテトラカルボン酸無水物のナノワイヤの単離に成功したことから、低い溶解性を理由に溶媒現象が不可能とこれまで考えられてきた化合物からも、蒸

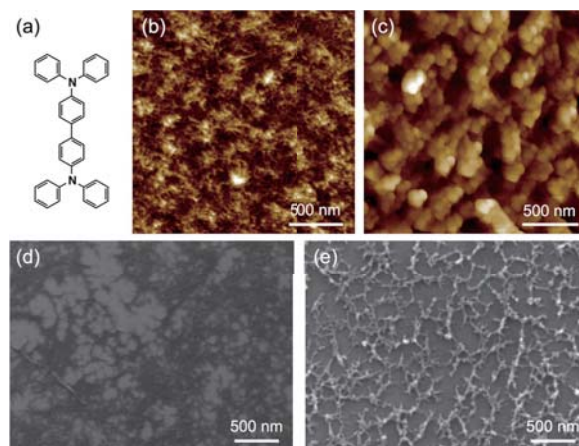


Figure 4. (a) Chemical structure of tetraphenylbenzidine (TPB). (b, c) AFM and (d, e) SEM images of nanowires from TPB after 350 MeV Xe irradiation at 10¹¹ ions cm⁻² and subsequent (b, d) development with toluene or (c, e) sublimation.

着による薄膜の形成と昇華による未照射部位の除去によりナノワイヤを形成・単離できることが示され、ナノワイヤを形成できる物質群の幅が広がることになった。まだ検討は始まったばかりであり、今後より定量的に垂直配向能とナノワイヤの剛直性の相関を調べ、昇華による垂直配向ナノワイヤ形成を可能とする原料物質に要求される条件を明らかにしていき、長さ・密度が高度に制御された垂直ナノワイヤを用いた機能・応用も検討していきたい。

〈謝 辞〉

本研究の実施にあたり、量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所の杉本雅樹博士、八巻徹也博士にサイクロトロン利用で多大なご協力を賜りました。この場を借りて深く御礼申し上げます。また、本研究は、科学研究費補助金 基盤研究 A (26249145) および新学術領域研究 (26102011)、積水化学 自然に学ぶものづくり研究助成、天田財団 一般研究開発助成金により実施されました。

〈参 考 文 献〉

- 1) S.-Y. Min, T.-S. Kim, Y. Lee, H. Cho, W. Xu, T.-W. Lee, *Small*, 11 (2015) 45.

- 2) A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 5670.
- 3) S.-Y. Min, T.-S. Kim, B. J. Kim, H. Cho, Y.-Y. Noh, H. Yang, J. H. Cho, T.-W Lee, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 1773.
- 4) E. M. Garcia-Frutos, *J. Mater. Chem. C*, 1 (2013) 3633.
- 5) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, H. Shibata, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1663.
- 6) Recent examples; H. L. Cheng, M. T. Tang, W. Tuchinda, K. Enomoto, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, A. Saeki, T. Sakurai, M. Omichi, D. Sakamaki, S. Seki, *Adv. Mater. Interfaces*, 2 (2015) 1400450; W. Tuchinda, K. Enomoto, T. Sakurai, V. S. Padalkar, H. L. Cheng, M. T. Tang, A. Horio, D. Sakamaki, M. Omichi, A. Saeki, K. Kikuchi, Y. Hori, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, S. Seki, *ACS Sens.*, 1 (2016) 766.
- 7) S. Seki, T. Sakurai, M. Omichi, A. Saeki, D. Sakamaki, *High Energy Charged Particles: Their Chemistry and Use as Versatile Tools for Nanofabrication*, Springer-Verlag GmbH, 2015.
- 8) 関 修平, 櫻井 庸明, 堀尾 明史, *Radioisotopes*, 66 (2017) 579.
- 9) Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, S. Seki, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 600.
- 10) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mat. Lett.*, 6 (2015) 99.
- 11) A. Horio, T. Sakurai, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, 8 (2016) 14925.
- 12) A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopol. Sci. Tech.*, 29 (2016) 373.
- 13) A. Horio, T. Sakurai, K. Kayama, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *Radiat. Phys. Chem.*, 142 (2018) 100.