外部刺激を力学エネルギーに変換する刺激応答性 ナノワイヤの形成

Fabrication of dynamic and structure-changing polymer nanowires as a response to physical stimuli

関 修平¹⁾、チェン ホイロー¹⁾、マイケル タング¹⁾、榎本 一之¹⁾、竹下 友輝¹⁾、櫻井 庸明¹⁾、 佐伯 昭紀¹⁾、大道 正明²⁾、佃 諭志³⁾、杉本 雅樹⁴⁾、出崎 亮⁴⁾、吉川 正人⁴⁾

Shu Seki, Cheng Hoi Lok, Michael T. Tang, Kazuyuki Enomoto, Yuki Takeshita, Tsuneaki Sakurai, Akinori Saeki, Masaaki Omichi, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, and Masato Yoshikawa

¹⁾大阪大学 ²⁾阿南高専 ³⁾東北大学多元研 ³⁾原子力機構

(概要) 光で分子構造が変化するアゾベンゼンを組み込んだポリフルオレン共重合体 poly[(9,9'-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-co-4,4'-azobenzene] (PFOAzo)を合成し、単一粒子ナノ加工 法により一次元共役高分子ナノワイヤを形成することに成功した。得られたナノワイヤは、トル エン溶液中で紫外線を照射するとナノワイヤがミミズのような湾曲を伴い収縮し、可視光を照射 すると元に戻る光応答性を示した。さらにナノワイヤを構成するフルオレンの共重合比を制御す ることで吸収色および蛍光特性を調整できた。このように、上記ナノワイヤは、光エネルギーを 力学エネルギーに変換する「動く」機能に加え、共役高分子のバンドギャップに依存した発光特 性を示すことを見いだした。

キーワード:単一粒子ナノ加工法、光応答性ナノワイヤ、アゾベンゼン、共役高分子

1. 目的

単一粒子ナノ加工法 (SPNT)は、光の波長に起因する解像度限界や高分子薄膜中に含まれる添加剤が感光する波長に対して高透過率の高分子材料を選択しなければならないといった制限なしに、単一の粒子により一つの高分子ナノ構造体を形成できる[1]。MeV 級の高エネルギーまで加速された粒子を高分子材料に入射すると、その飛跡に沿った円柱状空間のみで引き起こされるイオン化により高分子鎖にラジカルが高密度で生成する。ついで、ラジカル同士のカップリング反応(架橋)が誘起されることで、さまざまな機能を有する高分子ナノワイヤを作製することができる。得られた高分子ナノワイヤは、高分子特有の物性を保持しており、これまでに伝導特性、発光特性、熱応答性、及びバイオミメティックスなどの機能発現に成功している[2]。本研究では、1分子の末端炭素距離(d_{C4-C4})が9Åから5.5Åに変化するアゾベンゼンのトランスーシス光異性化現象(Scheme 1)に着目し、光応答性ナノワイヤの形成を目的とした。対象高分子は、ポリフルオレンの主鎖にアゾベンゼンを導入した共重合体とした。この設計指針には、共役高分

子であるポリフルオレンは発光ポリマーとしての応用が期待されること、ポリフルオレンが有する2つのオクタデシル(C₈H₁₇)基が製膜性向上に寄与するほか架橋点としても働くこと、の2点が挙げられる。今回、SPNTを用いてアゾベンゼンの光異性化を駆動力とした光応答性ナノワイヤを形成し、そのサイズ・形態、及び発光特性の評価を行った。

Scheme 1. Trans-Cis Isomarization of Azobenzene



<u>2. 方法</u>

ナノ構造化に用いる高エネルギー加速粒子として、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究 所・サイクロトロン (TIARA) からの 490 MeV¹⁹²Os³⁰⁺を使用した。共役高分子 (PFOAzo) は、 フルオレンとアゾベンゼン単位の共重合比をそれぞれ 1:1, 3:1, 7:1 になるよう調整し、Scheme 2 に示す条件下、鈴木-宮浦クロスカップリングにより合成した。得られたポリマーの分子量は、 Table 1 に示す。シリコン基盤を UV/O₃処理後、PFOAzo を薄膜化(膜厚 1 µm)し、真空中で高 Scheme 2. Syntetic Route to the PFOAzo polymer



エネルギー加速粒子を照射した。線量は、1.0×10⁸~1.0×10⁹ ions cm⁻²の範囲で行った。線エネ ルギー付与(*LET*)の計算は、SRIM 2008 を用いた。照射後、未架橋部分が可溶なトルエンまた はクロロベンゼンで5分間現像処理(ボルテックスミキサーによる撹拌を含む)し、PFOAzoナ ノワイヤを単離した。紫外・可視光照射によるナノワイヤの光異性化は、Xe ランプを光源とした バンドパスフィルターからの透過光(401 nm, 499 nm)をナノワイヤ面に照射されるよう上記基 板を石英セルに固定し、室温下、トルエン溶液中で行った。(注:石英セルへの固定は、現像後の ナノワイヤが基板に吸着しないよう基板を乾燥させずに行った)基板上に形成したナノワイヤを 原子間力顕微鏡(AFM)及び共焦点蛍光顕微鏡により直接観察し、そのサイズ・形態の特性評価 を行った。

3. 結果及び考察

合成した PFOAzo 1:1, 3:1, 7:1 の汎用溶媒に対する溶解性は、PFOAzo 7:1 ではトルエン、キ シレン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサノン、及びテトラヒドロフランなどの 溶媒に可溶であったのに対し、PFOAzo 1:1 ではクロロベンゼンのみ可溶、トルエン、クロロホ ルム、及びシクロヘキサノンに難溶であった。PFOAzo の溶解性は、オクタデシル基の数の増 加に伴い著しく変化した。上記検討から、現像液には PFOAzo 1:1 ではクロロベンゼン、PFOAzo 3:1 及び 7:1 ではトルエンを用いた。Figure 1 は、現像後に得られた PFOAzo 1:1, 3:1, 7:1 の AFM 像を示す。いずれも加速粒子の飛跡に沿った円柱状空間のみで架橋反応を起こし、ナノワイヤ を形成した。PFOAzo 1:1 及び 3:1 について、ナノワイヤの数は照射粒子数に一致しなかった。 このことは、現像液が貧溶媒として働いているためナノワイヤが凝集し、基材から脱離したこ とが示唆される。また、現像時の機械的なストレスも脱離に寄与していることが考えられる。 Figure 1a (左下)において観察されたナノワイヤの凝集体は、この考察を支持している。一方、 PFOAzo 7:1 (Figure 1c) は現像液であるトルエンが良溶媒として働いているため凝集すること なくナノワイヤが伸びきった状態で観察され、ナノワイヤの数は照射粒子数に一致した。 PFOAzo 7:1 よりも溶解性の劣る PFOAzo 3:1 (Figure 1b) のナノワイヤがより湾曲して観察さ れたことは、現像過程における溶媒との相互作用を反映していることに起因する。

AFM 測定により見積もられたナノワイヤの断面半径 r から PFOAzo 1:1, 3:1, 7:1 の架橋効率 [G(x) (100 eV⁻¹)]を算出すると、それぞれ 3.6、4.8、及び 3.6 となり、アゾベンゼンを含まない PFO の G(x) = 2.5 (100 eV⁻¹) [2b]よりも高い値を示した(Table 1)。また、PFO の分子量 (M_n =



Figure 1. AFM topographic images of nanowires based on PFOAzo produced by SPNT. Images (a)-(c) were observed in the thin films of PFOAzo: (a) 1:1; (b) 3:1 and (c) 7:1 in the scale of $5 \times 5 \ \mu\text{m}^2$ after irradiation of 490 MeV ¹⁹²Os³⁰⁺ particles at the fluence of 1.0×10^9 ions cm⁻².

1.2 × 10⁴)よりも低い PFOAzo の断面 半径 r は、PFO の断面半径 r と同程度 の値を示した。ナノワイヤの断面半径 r 及び G(x) は高分子の分子量が高くな るほど増加する傾向があることが知ら れている[3]。この結果は、PFOAzo と PFO 薄膜におけるモルフォロジーの 違いに起因していることが考えられる。 今後、PFOAzo 薄膜の X 線回折による 検討が必要である。

得られた PFOAzo ナノワイヤの光異 性化現象について検討した。 Figure 2 は、PFOAzo 7:1 のナノワイヤをトル エン中、紫外・可視光照射した後の AFM 像とその拡大図、及びナノワイヤ **Table 1.** Molecular weight, radii, and cross-linking efficiencies (G(x)) on variation of PFOAzo nanowires

PFO : Azo	<i>mN</i> (PDI) (g mol ⁻¹)	<i>r</i> (nm)	<i>G(x)</i> (100 eV ⁻¹)
1:1	5.8 x 10 ³ (2.7)	7.1	3.6
3:1	5.0 x 10 ³ (2.3)	7.6	4.8
7:1	7.6 x 10 ³ (2.4)	8.1	3.6
PFO ^{2b}	1.2 x 10 ⁴	7.5	2.5

The values of *r* and G(x) were observed for 490 MeV ¹⁹²Os³⁰⁺ particles irradiation, with the calculated ρ (1.075 g cm⁻³ for PFOAzo), *LET* (13000 eV nm⁻¹) values for the identical particles by the SRIM 2008 calculation code.

の断面プロファイルを示す。Xe ランプから取り出した 401 nm の透過光を7時間照射後、ナノ ワイヤはミミズのような湾曲を伴い収縮した(Figure 2b)。ナノワイヤの断面半径 r は、8.1 nm から 6.3 nm に減少した。参照実験として、光照射なしに7時間トルエン溶液に浸漬させたナノ ワイヤでは収縮などの体積変化は観察されなかった。このことは、トランス型のアゾベンゼン が 401 nm 照射によりシス型に異性化した現象を反映していることを意味する。光照射前後にお ける AFM 像の拡大図(Figure 2d 及び 2e)から、ナノワイヤが螺旋状に体積変化していること がわかった。ついで、499 nm の可視光を 20時間照射後するとナノワイヤは膨潤し、断面半径 r は 6.3 nm から 7.3 nm に増加した。この体積変化は、シス型のアゾベンゼンが 499 nm 照射に より元のトランス型に戻ったことを示す。したがって、アゾベンゼン骨格を主鎖に有する PFOAzo 7:1 のナノワイヤにおいてアゾベンゼン光異性化を駆動力とした光応答性ナノワイヤ を形成していることがわかった。このことは、高エネルギー加速粒子による照射においても PFOAzo を構成するアゾベンゼンの C-N 結合の切断やベンゼン環の飽和化(H•の付加)など の放射線化学反応の影響が最小限に抑えられたことが支持される。一方、PFOAzo 3:1 のナノワ



Figure 2. AFM topographic images of nanowires based on PFOAzo produced by SPNT. Images (a) - (c) were observed in the thin films of PFOAzo 7:1 - (a) newly developed; (b) after exposure to 401 nm light for 7 h in toluene; (c) after exposure to 401 nm light for 7 h, then 499 nm light for 20 h in toluene, in a scale of $3 \times 3 \,\mu\text{m}^2$ after irradiation of 490 MeV ¹⁹²Os³⁰⁺ particles at the fluence of 1.0×10^9 ions cm⁻². Images (d) and (e) were enlarged AFM topographic images of (a) and (b), respectively. Inset (f) shows the cross-section profile of nanowires (a) - (c).

イヤでは、401 nm 照射後に PFOAzo 7:1 と同様に収縮(断面半径 r は、7.6 nm から 5.8 nm に 減少)が確認できたが、499 nm の可視光照射後では体積変化は確認できなかった。これは、 PFOAzo 3:1 がトルエン溶液(貧溶媒)中で凝集していることやナノワイヤが基板に吸着したこ となどが考えられる。

可視光領域に強い吸収をもつアゾ ベンゼンとπ電子共役系フルオレン 骨格から成る PFOAzo の光学特性を 評価した。Figure 3a-3cは、トラン ス型の PFOAzo トルエン溶液の吸 収・蛍光スペクトルを示す。PFOAzo 1:1, 3:1, 7:1 の極大吸収(λ_{max})は、 416 nm, 396 nm, 378 nm を示し、フ ルオレンの共重合比の増加に伴い吸 収色が短波長シフトした。また、蛍 光スペクトルから、交互共重合体の PFOAzo 1:1 は蛍光を示さないが、フ ルオレンの共役が拡張した PFOAzo 3:1 及び 7:1 は強い青色の蛍光を示 し、その蛍光強度はフルオレンの共 重合比の増加に伴い増加することが わかった (Figure 3d)。そこで、得ら れた PFOAzo ナノワイヤ 3:1 及び 7:1 について共焦点蛍光顕微鏡を用 いて観察した(Figure 3e - 3f)。挿入 図は、粒子線照射後(現像前)の PFOAzo 薄膜の蛍光イメージ像を示 す。蛍光顕微鏡の解像度限界により ナノワイヤの"かたち"を直接観察 することはできないが、PFOAzo 3:1 及び 7:1 のナノワイヤから蛍光が観 察された。蛍光強度は、基板上のナ ノワイヤ密度とフルオレンの共重合 比の増加により増加した。

上記検討により、PFOAzo ナノワ イヤは、光エネルギーを力学エネル ギーに変換する「動く」機能に加え、 「発光」という機能を示すことを見

いだした。今後は、アゾベン



Figure 3. Normalized optical absorption spectra and fluorescence spectra of toluene solutions of PFOAzo; (a) 1:1, (b) 3:1, and (c) 7:1. (d) Fluorescence spectra of toluene solutions of PFOAzo 1:1, 3:1, and 7:1. Inset shows the photograph of fluorescence of PFOAzo polymers in toluene. The fluorescence spectra were recorded after excitation of the samples with 370 nm light. Fluorescence images of developed nanowires of PFOAzo; (e) 3:1 and (f) 7:1. The fluorescence images were recorded after excitation of the samples with 405 nm light. Inserts show the fluorescence images of the undeveloped films.

高速光異性化のための分子設計と、その構造変化による蛍光量子収率の向上と吸収・蛍光波長の調節を図る。

4. 引用(参照)文献等

[1] Seki, S. et. al., Adv. Mater. 2001, 13, 1663.

[2] (a) Maeyoshi, Y. et. al., Sci. Rep. 2012, 2, 600; (b) Seki, S. et. al., J. Phys. Chem. B 2006, 110, 19319;
(c) Omichi, M. et. al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 5492; (d) Asano, A. et. al., Radiat. Phys. Chem. 2013, 84, 196; (e) Asano, A. et. al., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 17274; (f) Omichi, M. et. al., Nat. Commun. 2014, 5, 3718.

[3] (a) Seki, S. et. al., Phys. Rev. B 2004, 70, 144203; (b) Seki, S. et. al., Macromolecules, 2006, 39, 7446.