

## 単一粒子ナノ加工法による高分子ナノゲルの創成から 低分子線形重合反応へ

Fabrication of optoelectronic nanowires by single-particle triggered linear polymerization reactions

関 修平<sup>1)</sup>、ツッチンダ ワシン<sup>1)</sup>、榎本 一之<sup>1)</sup>、竹下 友輝<sup>1)</sup>、櫻井 庸明<sup>1)</sup>、佐伯 昭紀<sup>1)</sup>、大道 正明<sup>2)</sup>、佃 諭志<sup>3)</sup>、杉本 雅樹<sup>4)</sup>、出崎 亮<sup>4)</sup>、吉川 正人<sup>4)</sup>

Shu Seki, Washin Tsuchinda, Kazuyuki Enomoto, Yuki Takeshita, Tsuneaki Sakurai, Akinori Saeki, Masaaki Omichi, Masaki Sugimoto, Satoshi Tsukuda, Akira Idesaki, and Masato Yoshikawa

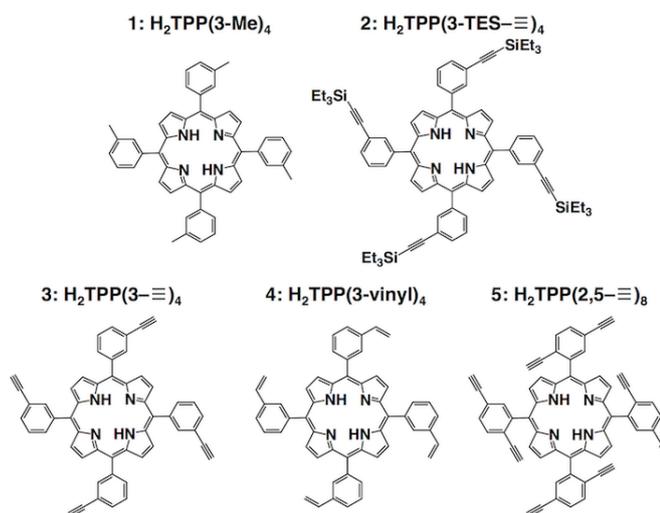
<sup>1)</sup>大阪大学    <sup>2)</sup>阿南高専    <sup>3)</sup>東北大学多元研    <sup>4)</sup>原子力機構

(概要)近年、ナノエレクトロニクス発展に伴い、有機半導体ナノワイヤーの研究・開発が盛んに行われている。我々は、考え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粒子を照射することで、飛跡に沿った円柱状空間のみでの架橋反応を起こし、トップダウン的にナノワイヤーを形成できる単一粒子ナノ加工法(SPNT)を報告してきた<sup>1-4)</sup>。一般に、高分子は長鎖であるが故に、少ない反応点でも容易に不溶性ナノゲルの形成が可能である。これに対し低分子では、不溶化を達成するための反応点密度が格段に高いため、同手法によるナノワイヤーの形成の報告例は極めて限られていた[3]。一方で最近、ナノ構造化に使用する高分子の側鎖にアルキン置換基を導入すると、架橋効率が著しく向上することを見出している。これに着目し、今回我々は、 $\pi$  共役系低分子にアルキン置換基を導入した分子群を設計・合成し SPNT を適用することで、粒子線のイオントラック内で高い反応効率を示す『一次元固相重合』が進行することを明らかにした。本研究では、①形成したナノワイヤーが元の  $\pi$  共役系骨格を保持し、ナノ構造化に伴い電子伝導性が向上することについて報告する。

**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

本研究ではこれまで、高エネルギー粒子を高分子薄膜に照射することにより、単一粒子の飛跡に沿った高分子ゲルの形成が可能であることを見出している。高分子の場合、例えば架橋効率が低くても単一粒子ナノ加工法(SPNT)によるナノ構造化は容易である。これは高分子骨格が長鎖なためである。これに対し低分子の場合、個々の分子サイズが小さいために効率よく分子同士が結合し、重合体を作らなければ不溶性ゲルを形成できないという問題がある。これまで SPNT によりナノ構造化が得られた低分子化合物はフラレン誘導体<sup>1)</sup>、含アルキン化合物<sup>2)</sup>などのみであった。それに対して本研究では **Figure 1** に示すさまざまなポルフィリン誘導体に対して SPNT によるナノ構造化を試みた。さらに **Figure 1** の反応が位置選択的に起こる  $\pi$  共役拡張反応であることから、形成されたナノ構造体の光電子特性変調と制御について検討した。



**Figure 1.** Chemical structures of ethynyl-functionalized porphyrins used in study.

## 2. 方法

### サンプル作製から照射によるナノ構造化まで

SPNT において、高エネルギー荷電粒子を照射させるサンプルの作製は、①基板洗浄、②成膜、③照射、④現像、⑤、観察の順で行う。以下に、それぞれの段階での具体的な操作手順について説明する。

#### 基板洗浄

一般に、購入してすぐの基板表面は清浄であるが、梱包を解いた場合、大気中に浮遊する有機物やゴミが吸着するため、基板上への薄膜形成前にこれらを除去する必要がある。適当なサイズの石英・シリコン基板をイソプロパノールに浸漬し、15分超音波洗浄を行った。洗浄後、エアダスターで基板を乾燥し、UV/O<sub>3</sub>処理装置を用いて表面処理を15分間行った。

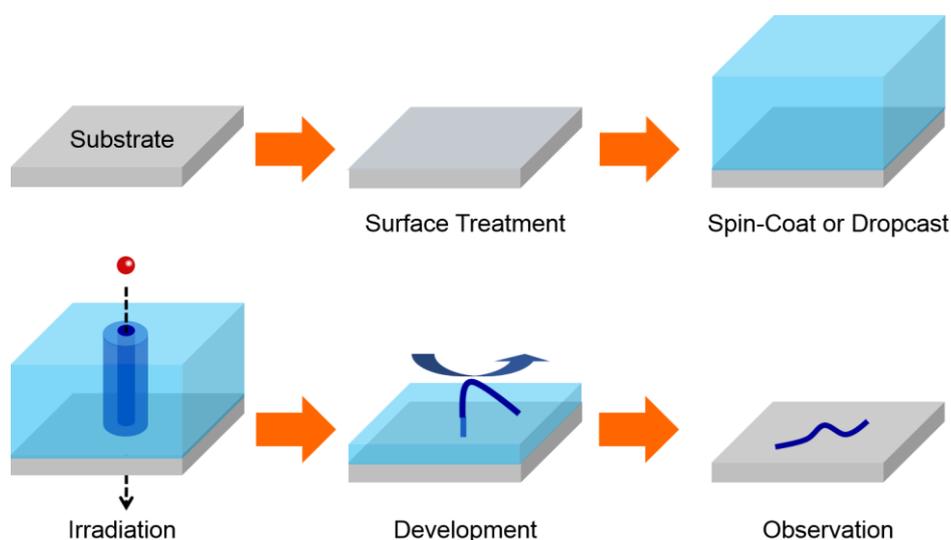


Figure 2. Scheme illustrations of fabrication process of nanowires by SPNT

#### 成膜

SPNT を用いて形成されるナノワイヤーの長さは、成膜時の膜厚を反映する。成膜は、簡便である溶液プロセスを用いた。ナノワイヤーの光学分析を行う場合、高密度かつ数 $\mu\text{m}$ 以上の厚膜でなければ、測定は困難であるため、ドロップキャスト方を用い、それ以外の場合はスピコート方を用いて成膜した。いずれの手法においても、ターゲット材料の飽和溶液を作製、50 $\mu\text{m}$ フィルターで濾過を行ったものを使用した。

#### 照射

SPNT では、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロン (TIARA) を用い、真空中で各種高エネルギー荷電粒子の均一照射を行なった。使用したイオンは、490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$ 、である。TIARA での照射においては 1.5 × 1.5 cm にカットしたサンプルをカプトンシートに貼り付け、このカプトンシートを最大 4 枚、照射チャンバー内に固定した。照射は全て真空中 ( $< 1 \times 10^{-4}$  Pa)、ビーム径約 1 cm でスキャンサイズ 10 × 10 cm で照射を行った。また、照射における電流値と照射時間を測定することにより、下の式を用いて照射線量の算出を行った。照射線量は  $1.0 \times 10^8 - 1.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  の範囲内に制御した。

$$\text{Irradiation Fluence (ions / cm}^2\text{)} = \frac{\text{Current (nA)} \times \text{Irradiation Time (sec)}}{1.6 \times 10^{-19} \times \text{Scan Area (cm}^2\text{)}}$$

**現像**

ターゲット材料を成膜した基板への高エネルギー荷電粒子照射後、適切な良溶媒に浸漬させることによって未架橋部位を取り除き、不溶化したナノ構造体を基板上に単離した。

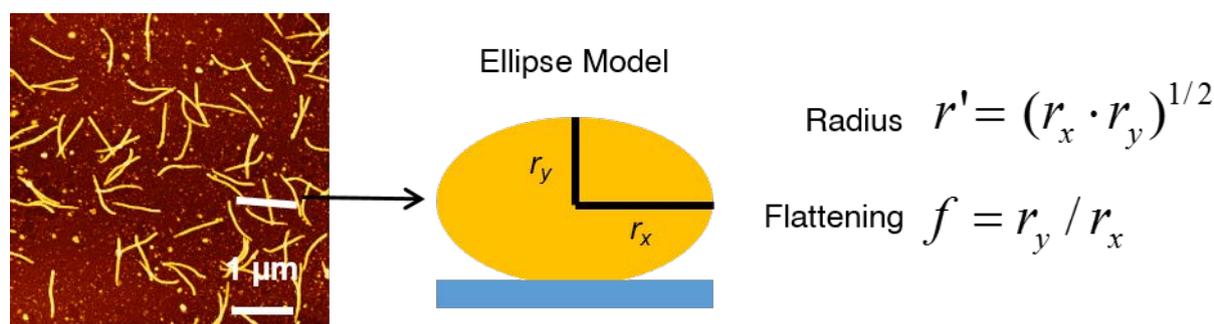
**観察**

基板上に形成されたナノワイヤーは、Seiko Instruments Inc. model SPI-4000 (Atomic Force Spectroscopy) AFM、Bruker Nano Inc. model MultiMode8 AFM、JEOL Ltd. Model JSM-7001F (Scanning electron microscope) SEM で観察した。

**断面半径解析**

一般に、照射後のフィルムの現像を行うと、出来たナノワイヤーは基板上に倒れて変形し、その断面は楕円形に近似できることが知られている<sup>5)</sup>。

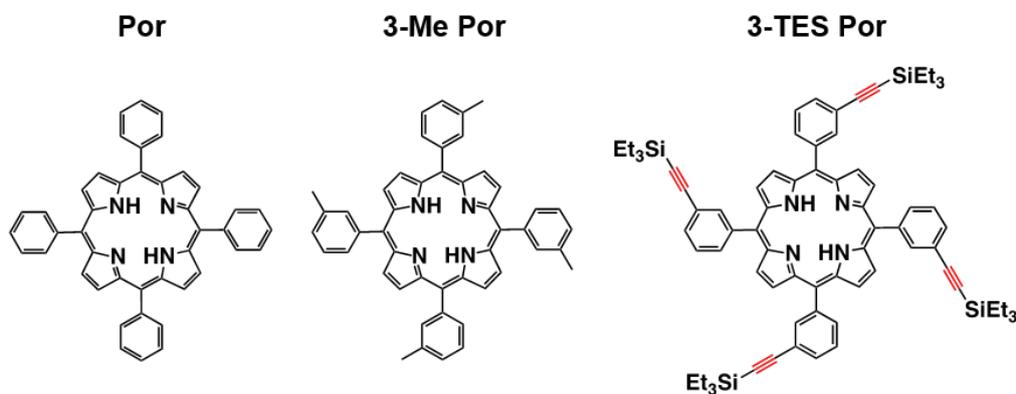
そこで AFM データから長半径  $r_x$  と短半径  $r_y$  を測定し、Figure 3 に示す式から断面半径及び扁平率算出した。



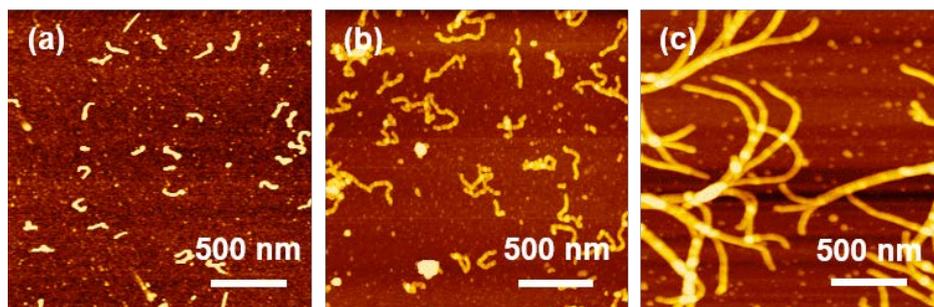
**Figure 3.** The ellipse model for nanowires fabricated by SPNT.

**3. 結果及び考察**

アルキン置換基の効果を系統的に調べるために、置換基修飾が容易で優れた光特性をもつポルフィリンを用い、Figure 4 に示すポルフィリン誘導体を合成した。Figure 5 に、SPNT によりこれらのポルフィリン誘導体を用いて形成されたナノ構造体の AFM 像を示す。Figure 5 より、アルキン置換基を持たない Por や 3-Me Por からなるナノワイヤーは、細く、機械的強度が低いように見える。一方、アルキン置換基を持つ 3-TES Por では、太いナノワイヤーが形成された。ナノワイヤーの断面半径を評価したところ、3-TES Por からなるナノワイヤーは、 $9.9 \pm 1.0$  nm と算出され、確かにアルキン置換基を持たないポルフィリン誘導体のものと比較して太いことが定量的にも確認できる (Table 1)。また、これらナノワイヤーは、高エネルギー粒子の飛跡に沿って、分子が重合し一次元状ナノゲルを形成したと考える。この結果から、アルキン置換基の導入が粒子線の引き起こす重合の反応効率を促進していることが示唆される。



**Figure 4.** Porphyrin derivatives for SPNT.



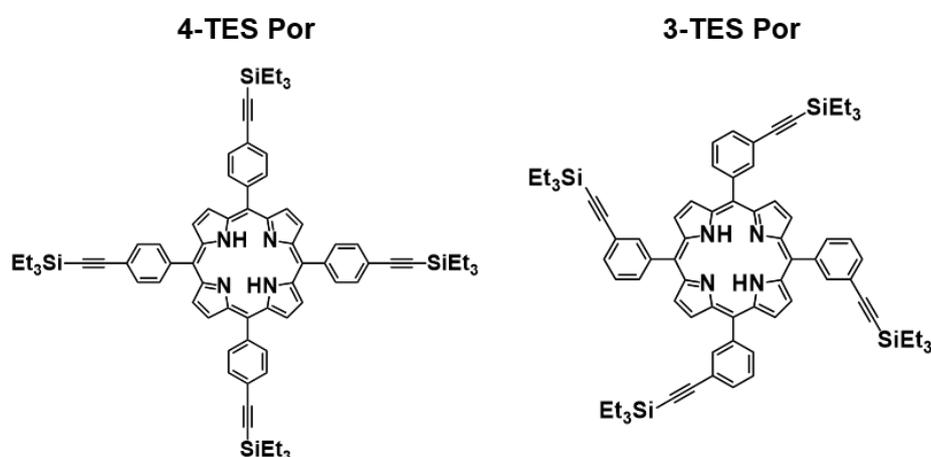
**Figure 5.** AFM images of nanowires based on (a) Por, (b) 3-Me Por and (c) 3-TES Por after 490 MeV Os irradiation at the fluence  $1.0 \times 10^9$  ions  $\text{cm}^{-2}$  and development of their thin films on silicon substrates by benzene.

**Table 1.** Radii and flattening of nanowires based on porphyrin derivatives.

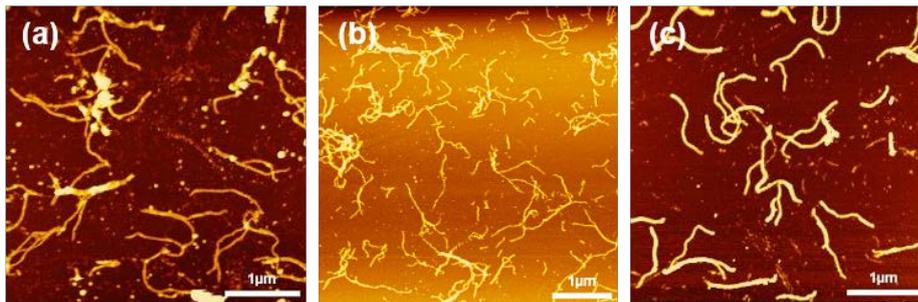
	Por	3-Me Por	3-TES Por
$r' / \text{nm}$	$5.3 \pm 0.9$	$6.9 \pm 0.9$	$9.9 \pm 1.0$
$f$	$3.5 \pm 0.6$	$6.4 \pm 1.3$	$5 \pm 1.0$

### アルキン置換基導入位置

次に、アルキン置換基を導入する位置によるナノワイヤー形成への影響を検討するため、Figure 6 に示すフェニル環の 4 位と 3 位にアルキン置換基を導入したポルフィリン誘導体 4-TES Por と 3-TES Por を合成し、SPNT によるナノワイヤー形成を試みた。AFM 測定結果を Figure 7 に示している。まず Figure 14. (a)(b)より、4-TES Por サンプルにおいて、キシタンでは十分に現像が行われていないことから、次にヘキサンよりも良溶媒であるベンゼンで現像を行ったところ、凝集体の存在が亡くなったことが確認できるが、一方で膜厚よりも明らかに短いナノワイヤーの存在が複数観察された。これは、溶解性の高い溶媒によってナノワイヤーの一部が溶解し、ナノワイヤーの切断が起こったためであると考えられる。4 位導入したポルフィリン誘導体は、その対称性の高さから結晶性の向上と溶媒への溶解性の低下このことから両者の誘導体のヘキサンに対して溶解性の差が存在していることが考えられる。また、Figure 7. (c)より、3-TES Por サンプルでは、ヘキサンによる現像でも十分に凝集体を除去に、膜厚に近い長さのほぼ均一なナノワイヤーを観察することに成功した。これはフェニル基の 3 位にアルキン置換基を導入した分子構造の非対称性から、溶解性の向上と結晶性の低下をもたらした結果であると考えられる。このように低分子材料を用いた SPNT において、現像プロセスは形成されるナノワイヤーの形状に大きく影響する。



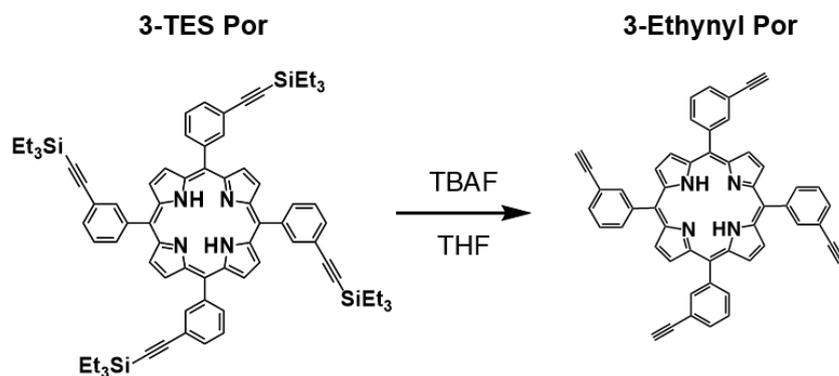
**Figure 6.** Porphyrin derivatives for SPNT.



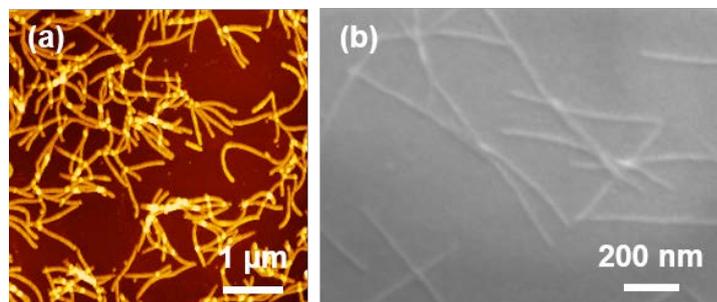
**Figure 7.** AFM images of nanowires based on (a), (b) 4-TES Por and (c) 3-TES Por after 490 MeV Os irradiation at the fluence  $1.0 \times 10^9$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . The films were developed with hexane for (a), (c) and benzene for (b).

### 脱保護の効果

これまでのアルキン導入ポルフィリン誘導体は保護基としてテトラエチルシリル基が導入させていた。次に、その保護基をフッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ )で処理することで取り除き、3-Ethynyl Por を合成し、ナノワイヤー形成を試みた(Figure 8)。AFM および SEM 測定結果を Figure 9 に示している。その結果、脱保護させることで、これまで得られてきたナノワイヤーより大きな直径を持ち、剛直なナノワイヤーが形成されることを確認した。また、ベンゼンより良溶媒であるクロロホルムで現像しても形成させるナノワイヤーの形状にはほとんど変化は見られなかった。これは、脱保護したアルキン置換基の導入が粒子線照射による重合効率を向上させ、低分子材料にも適用可能であることを示唆している結果であると考えられる。各種分光結果からもポルフィリン骨格の維持が認められ、末端アルキンの反応に伴う有効は1次元重合反応がこのナノ構造体形成のカギをになっていると考えられる。<sup>6-8)</sup>



**Figure 8.** Deprotection reaction of 3-TES por.



**Figure 9.** (a) AFM and (b) SEM images of nanowires based on 3-Ethynyl Por after 490 MeV Os irradiation at the fluence  $1.0 \times 10^9$  ions  $\text{cm}^{-2}$  and development of their thin films on silicon substrates by benzene.

4. 引用(参照)文献等

- (1) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1663–1665.
- (2) A. Asano, M. Omichi, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, and S. Seki. *Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 17274-17279.
- (3) M. Omichi, H. Marui, K. Takano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Kuwabata, S. Seki. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2012**, *4*, 5492-5497.
- (4) M. Omichi, W. Choi, S. Tsukuda, M. Sugimoto, and S. Seki. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2014**, *27*, 561-564
- (5) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, and S. Seki. *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3718
- (6) Metin Aydin. *Vibrational Spectroscopy* **2013**, *68*, 141-152
- (7) H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida. *Tetrahedron.* **1973**, *29*, 3341-3345
- (8) P. O. Momoh, I. K. Attah, M. S. Shall, R. P. F. Kanters, J. M. Pinski, S. A. Abrash. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8251–8263.