

イオンビームを用いた低分子材料の次元制御固相重合による 機能性ナノワイヤの創成

Development of Functional Organic Nanowires via Solid-State Linear Polymerization of Small Molecules by Ion Beam Irradiation

櫻井 庸明¹⁾, 堀尾 明史^{1,2)}, 大道 正明³⁾, 佃 諭志⁴⁾, 杉本 雅樹⁵⁾,
出崎 亮⁵⁾, 吉川 正人⁵⁾, 関 修平^{1)*}

Tsuneaki SAKURAI, Akifumi HORIO, Masaaki OMICHI, Satoshi TSUKUDA, Masaki SUGIMOTO,
Ryo IDESAKI, Masato YOSHIKAWA, Shu SEKI

¹⁾京都大学 ²⁾大阪大学 ³⁾金沢大学 ⁴⁾東北大学 ⁵⁾原子力機構(現量研機構)

(概要)

ある種の低分子化合物からなる薄膜を準備し、その垂直方向に高エネルギー粒子線を低イオン密度 ($10^7\sim 10^{11}$ ions/cm²) で入射させることで、一つ一つの粒子の飛跡に沿って重合反応が進行することを見出した。この重合物は照射後の薄膜を適切な有機溶媒に浸漬させることで未照射部位を溶出させることでナノワイヤとして単離が可能であった。得られたナノワイヤの多段階現像操作によりナノワイヤがほぐれていく様子を原子間力顕微鏡でとらえることにより、強い架橋反応ではなく重合反応がナノワイヤ形成の鍵となっていることが、間接的に示唆された。一例として、蛍光発光を示す低分子化合物から得られたナノワイヤは、蛍光発光能を保持しており、微量のニトロベンゼンの存在下で蛍光クエンチを起こし、センシング機能への応用可能性が示された。

キーワード:

単一粒子ナノ加工法、粒子線固相重合、低分子材料、ナノワイヤ

1. 目的

近年、電子やイオンなど荷電粒子ビームを用いた微細加工技術の発展が目覚ましく、数 nm まで集束したビームを使用することで自由度の高い微細な加工を達成することができる。これに対し、我々は、「ビームを集束する」のではなく、あえて1個1個の荷電粒子を「最も細いビーム」と捉え、これが材料薄膜中の超微細空間で起こすラジカル生成・架橋反応によるゲル化を利用してナノ構造体を形成する、単一粒子ナノ加工法 (SPNT 法) をこれまで展開してきた^[1-5]。この方法では、粒子の飛跡に沿った円柱状の領域に高密度にエネルギーが付与され、その部分にのみ高分子架橋反応が起こり、架橋していない部分を良溶媒で溶解させることで、高分子の性質を反映する非常に再現性の高いナノワイヤが形成できる。さらにごく最近では、アルキンに代表されるある種の官能基を導入することで、例えばサイズの小さな低分子材料であっても、架橋に加えて効率良い重合反応をも誘起させ、ナノワイヤを得ることが可能であることを見出してきた^[6,7]。申請者らはこの現象を高エネルギー粒子が導く一次元固相重合 (STLiP) 法という新たな概念として捉えている。

本研究課題ではこの STLiP 法をさらに展開し、高密度に機能団が集積した有機ナノワイヤの形成を目指す。さらには、低分子の性質を活かし詳細な分析手法を行うことにより、固相重合のメカニズムの解明にも取り組む。

2. 方法

トリフェニルアミン化合物などのように、分子間ラジカル反応によって共役長が伸長するような材料を選択し、粒子線照射による「ナノ構造化と共役拡張が協奏する」系の実演を行う。機能団が高密度に集積する低分子からなるナノワイヤの特徴を活かし、得られたナノワイヤのナノ電子デバイス (図2) やセンサーとしての応用も目指す。

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 (Figure 1)。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。

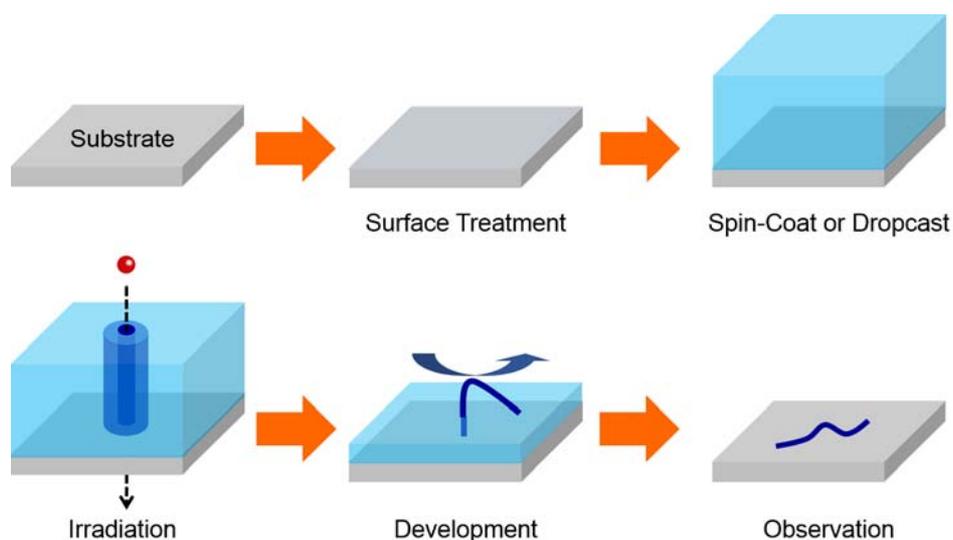


Figure 1. Scheme illustrations of fabrication process of nanowires by SPNT

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く必要がある。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/O₃処理装置を用いて表面処理を15分間行った。

成膜

SPNTを用いて形成されるナノワイヤの長さは、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。成膜はドロップキャスト法もしくはスピンドット法を用いて行った。いずれの手法においても、ターゲット材料のトルエン溶液もしくはテトラヒドロフラン溶液を調製し、使用した。

照射

イオン照射実験では、日本原子力研究開発機構(現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 (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 ¹⁹²Os³⁰⁺、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 × 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イオン密度の算出を行い、その値を1.0 × 10⁸–1.0 × 10¹¹ ions 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は、Seiko Instruments Inc.のSPI-4000もしくはBruker Nano Inc.のMultiMode8型の原子間力顕微鏡、JEOL Ltd.のJSM-7001F型の走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果及び考察

以下、典型的な事例について記述する。芳香族アミン化合物は良好な成膜性を有し、ラジカルカチオンが生成すると二量化反応を起こすことが有機化学的によく知られている^{18,9)}。この事実から着想を得、**Figure 2a**に示す化合物からなる薄膜を用いて、高エネルギー粒子線照射を行った。高エネルギー粒子線が付与するエネルギーにより、トリフェニルアミンの芳香環上にラジカルが生じ、再結合することで結合が形成することを期待した。その結果、単純な芳香族アミンである化合物**1**は、照射後に現像操作をしてもナノワイヤが単離されなかったが、**2**および**3**では鮮明なナノワイヤが基板上に単離され、その様子は原子間力顕微鏡観察で鮮明に観察が可能であった (**Figure 2**)。

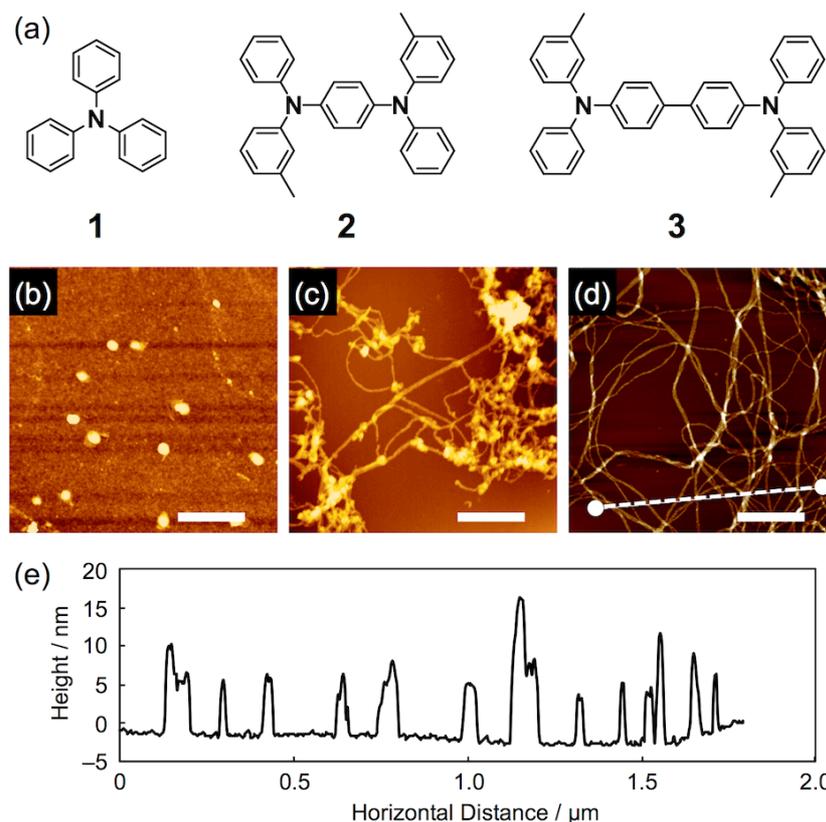


Figure 2. (a) Chemical structures of triphenylamine derivatives **1–3** used in this study. AFM topographic images of nanowires from dropcast films of (b) **1**, (c) **2**, and (d) **3**. The films were irradiated with 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ particles at the fluence of 1.0×10^9 ions/cm² and developed with *n*-hexane at r.t. for **1** and 60 °C for **2** and *n*-hexane followed by toluene at r.t. for **3**. (e) Cross-sectional profile indicated as dotted line in (d).

低分子化合物から得られたナノワイヤが高分子のそれと生成メカニズムが異なることについて間接的な知見を得るため、異なる有機溶媒による現像を試みた。**Figure 3**に示したように、芳香族アミン化合物**4**は重粒子線照射後に65 °Cのヘキサン中で現像操作をすることで、原子間力顕微鏡像によりナノワイヤが得られたことを確認した (**Figure 3b**)。この基板上的ナノワイヤをクロロホルムに浸漬させることで二、三段階目の現像を行っていくと、**Figure 3c, 3d**に示すようにナノワイヤがほどけていく様子が観察された。これは、高分子が架橋反応によりゲル化するのとは異なり、重合により得られた高分子量体が分子間相互作用により凝集してナノワイヤを形成していることが示唆している。すなわち、照射部位と未照射部位に溶解性の差を生み出すことで、ナノワイヤの単離に至っていることが示される結果となった。実際に、AFM像そのものだけでなく、ナノワイヤ1本の断面半径を評価すると、クロロホルムによる現像操作によりナノワイヤが細くなっている様子が観測され、ここでも絡み合いがほどけていることが示唆されている。

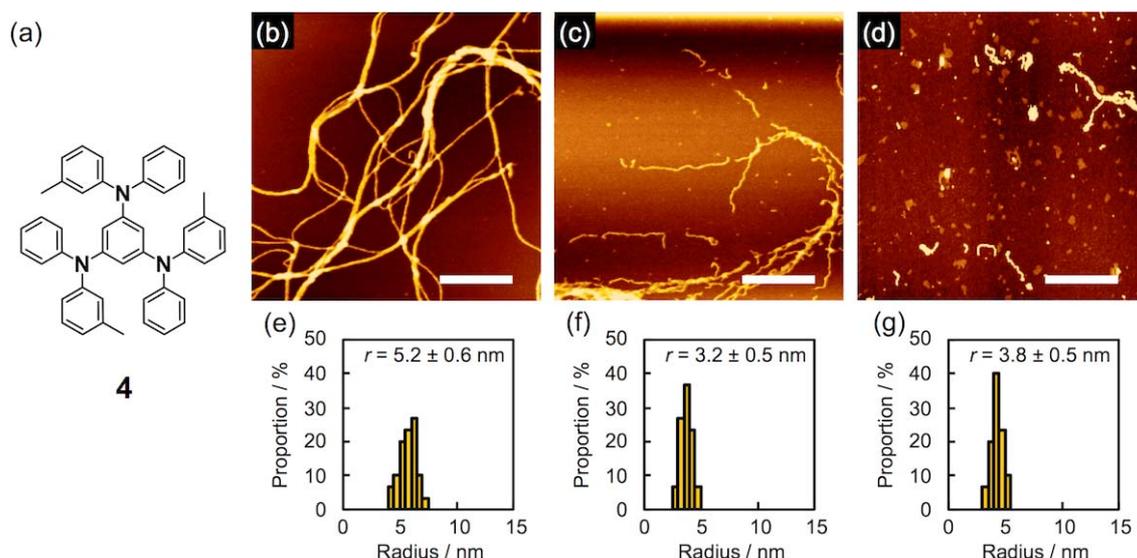


Figure 3. (a) Chemical structure of triphenylamine-based compound **4**. (b–d) AFM topographic images and (e–g) their radius distributions of nanowires from a dropcast film of **5** isolated via sequential development. The film was irradiated with 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ particles at the fluence of $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ and developed by (b, e) *n*-hexane at 65 °C, followed by (c, f) CHCl_3 for 10 sec and then (d, g) CHCl_3 for 2 min. Scale bars indicate 500 nm.

機能性ナノワイヤへと展開するため、当グループで合成した固体状態で高い量子収率で蛍光発光を示す低分子化合物 **5** (Figure 4a) ^[10] を選択し、ナノワイヤ形成を試みた。化合物 **5** は二本のヘキシル基を有している。過去の報告により^[3,11]アルキル鎖が 490 MeV の Os 粒子線条件で架橋することが示唆されているが、低分子の重合による溶解性の差の観点からは、オクチル基の類縁体よりもヘキシル基のほうがナノワイヤの簡便な単離には望ましいことがわかった。ジヘキシル体に同様に高エネルギー粒子線を照射し、70 °C のシクロヘキサンで現像操作を行った結果、ナノワイヤのバンドルを示した像が得られた (Figure 4b)。この基板上のナノワイヤは、元の低分子化合物と同様、540 nm 付近に極大波長を持つ蛍光発光を示した (Figure 4c)。次に、この基板をごく少量のニトロベンゼンを共存させたシクロヘキサン中に漬けた状態で発光スペクトルを測定したところ、著しい蛍光クエンチが観測された。この基板をシクロヘキサンで洗浄し、再度発光スペクトル測定を行ったところ、蛍光発光の復活が見られた。このような蛍光クエンチ挙動はクロロベンゼンやブロモベンゼン、ニトロベンゼン存在下では観測されず (Figure 4d)、ナノワイヤの危険物質のセンシング機能としての展開への足掛かりとなった。

以上のように、芳香族アミンを中心とした低分子化合物に関して固相重合反応を行い、ナノワイヤを得ることに成功した。これらのナノワイヤは今まで筆者らが展開してきた高分子の架橋反応を中心としたナノワイヤ形成メカニズムとは異なり、低分子化合物の重合物の非共有結合的相互作用による絡まり合いを鍵としており、そのため現像操作に用いる有機溶媒の選択が重要である一方、照射部位と未照射部位の溶解度の差が付きやすいことから、高分子ナノワイヤと比較し、鮮明なナノワイヤを得やすいという特徴がある。今後、さらに機能を持った低分子ナノワイヤの開発と応用を進める予定である。

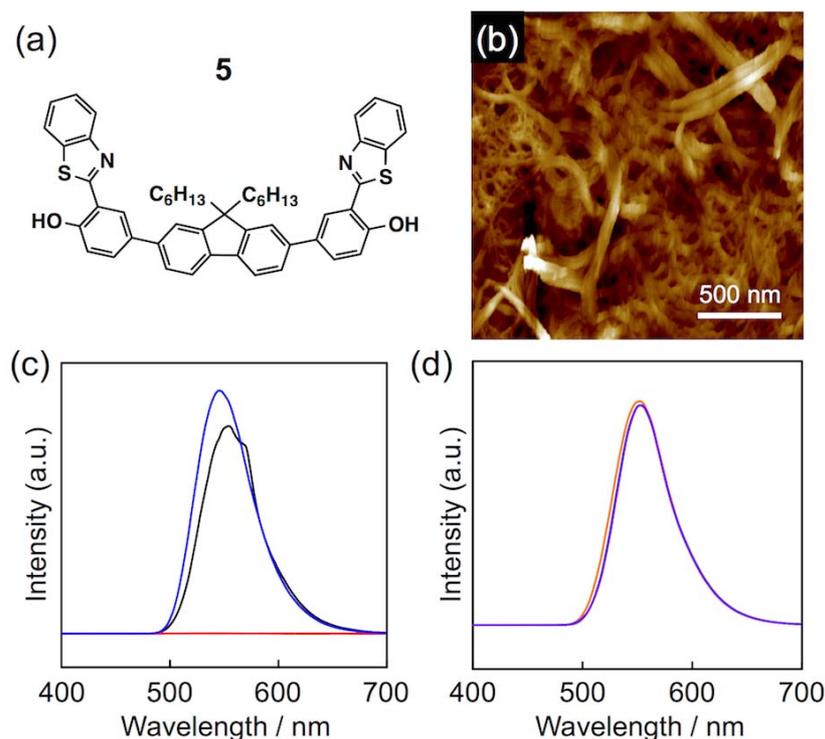


Figure 4. (a) Chemical structure of fluorescent molecule used in this study. (b) AFM topographic images of dropcast film of 4 after nanowire fabrication processes. The film was irradiated by 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ particles at a fluence of $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and developed by cyclohexane at 70 °C. (c) Fluorescence spectra of nanowires of 5 on silicon substrate dipped in cyclohexane (black), followed by nitrobenzene-added (one drop) cyclohexane (red), and then again in cyclohexane after rinse (blue). Difference in spectral shape between black and blue indicates the slight different orientation of substrate. (b) Normalized fluorescence spectra of nanowires of 4 on silicon substrate dipped in cyclohexane with one drop of chlorobenzene (green, overlapped), bromobenzene (orange), or benzonitrile (purple).

4. 引用(参照)文献等

- (1) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, H. Shibata. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1663.
- (2) S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, S. Tagawa, H. Shibata, M. Sugimoto, K. Jimbo, I. Hashitomi, A. Kohyama, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10164.
- (3) A. Asano, M. Omichi, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, S. Seki. *Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 17274.
- (4) M. Omichi, H. Marui, K. Takano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Kuwabata, S. Seki. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5492.
- (5) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, S. Seki. *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3718.
- (6) Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, S. Seki, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 600.
- (7) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mater. Lett.* **2015**, *6*, 99.
- (8) K. Sreenath, C. V. Suneesh, V. K. R. Kumar and K. R. Gopidas, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3245.
- (9) K. Sreenath, C. V. Suneesh, K. R. Gopidas and R. A. Flowers, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 6477
- (10) V. S. Padalkar, D. Sakamaki, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, S. Seki, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80283.
- (11) 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* **2015**, *2*, 1400450.