

イオンビーム照射によるイオントラック内固相重合を利用した 垂直配向ナノワイヤの構築

Construction of Vertically-Aligned Nanowires via Intra-Track Solid-State Polymerization by Ion Beam Irradiation

香山 一登¹⁾, 神谷 昂志¹⁾, 櫻井 庸明^{1)*}, 坂口 周悟¹⁾, 佃 諭志²⁾,
杉本 雅樹³⁾, 八巻 徹也³⁾, 関 修平^{1)*}

Kazuto KAYAMA, Koshi KAMIYA, Tsuneaki SAKURAI*, Shugo SAKAGUCHI, Satoshi TSUKUDA, Masaki SUGIMOTO,
Tetsuya YAMAKI, Shu SEKI*

¹⁾京都大学 ²⁾東北大学 ³⁾量研機構

(概要)

10^{11} cm⁻²程度の照射密度の重粒子線により照射したフラーレン C₆₀ 薄膜に対し、昇華処理を行うことで、高エネルギー粒子が直進した円柱状領域で選択的に引き起こされた固相重合/架橋反応により形成された有機ナノワイヤを単離した。溶媒非存在下での単離過程を用いたことで、基板上に垂直配向した直立ナノワイヤ群が形成可能であることを見出した。加えて他の昇華性物質から昇華単離したナノワイヤの形状解析から、直立ナノワイヤの形成には剛直なナノワイヤが高い表面密度で存在している必要があることが示された。

キーワード：単一粒子誘発固相重合法、低分子材料、ナノワイヤ、高エネルギー荷電粒子

1. 目的

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 (Figure 1a)¹⁻⁵⁾。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、高分子薄膜に対し、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れる。

さて、高分子薄膜でなく低分子薄膜を素材として同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⁶⁻¹¹⁾。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

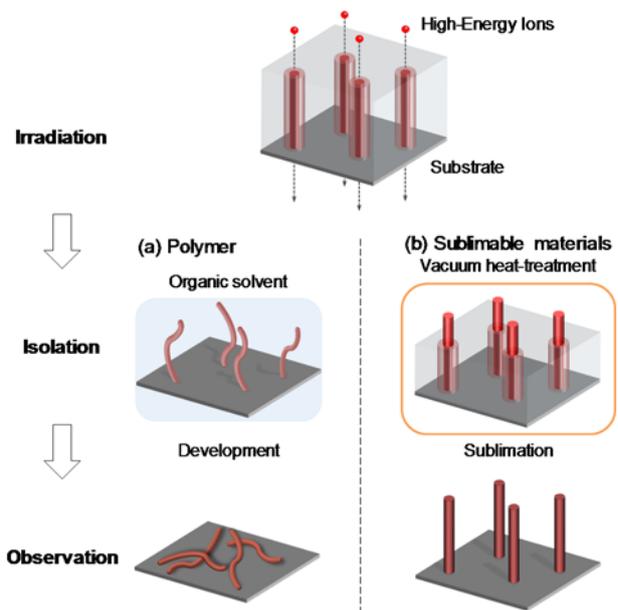


Figure 1. Schematic illustration of nanowire fabrication processes by high-energy particle irradiation.

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。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ものか。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 (Figure 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 C₆₀⁶⁾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. 実施方法

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、シリコン基板をイソプロパノールにより超音波洗浄し、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して得た。得られた薄膜の厚さ (T) は、Veeco Instruments Inc.製の Dektak 150 surface profiler で測定した。真空中 ($\sim 10^{-4}$ Pa) でイオンビームを入射粒子密度 $1.0 \times 10^9 - 1.0 \times 10^{11}$ cm⁻² で照射した後、有機溶媒への浸漬による現像もしくは高温・高真空条件 ($\sim 10^{-3}$ Pa, およそ 150–300 °C の範囲) で未照射部位の昇華を行った。昇華時の温度については装置の構成上、目安の値であり、今後、化合物ごとに正確な温度見積もりと昇華条件の最適化が必要である。その後、基板上に形成されたナノワイヤを Bruker Co.製 Multimode 8 AFM および JEOL Ltd.製 JSM-7001F SEM により直接観測し、そのサイズ・形態の特性評価を行った。特

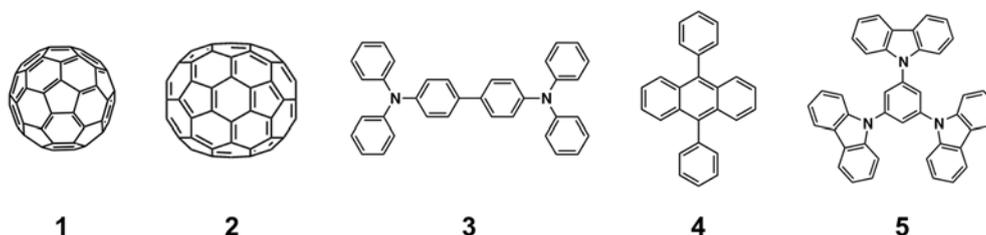


Figure 2. Chemical structures of sublimable organic compounds used in this study.

に、昇華によって単離したナノワイヤの直立性は、AFM で測定したナノワイヤ高さ (H) と T との比 (H/T) を用いて比較した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

昇華性物質として知られている化合物 1-5 を本実験の対象化合物とした (Figure 2)。まず、過去に粒子線照射によって剛直なナノワイヤを形成することが報告されている¹⁴⁾化合物 1 を対象として実験を行った結果を示す。真空蒸着によって作成した化合物 1 の薄膜に 1×10^{11} cm⁻² で 490 MeV ¹⁹²Os³⁰⁺ 粒子線を照射した。1,2-ジクロロベンゼンによる現像処理によって基板上に倒れたナノワイヤが単離されていることが AFM と SEM により観察された (Figure 3)。一方、未照射部位を昇華させて単離したナノワイヤの AFM・SEM 像を Figure 4 に示す。AFM 像と真上から撮影した SEM 像より、単離されたナノワイヤ断面が基板垂直方向を向いていることが観察

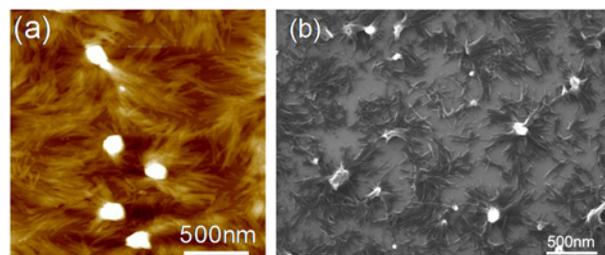


Figure 3. (a) AFM and (b) SEM images of nanowires from 1 after 490 MeV ¹⁹²Os³⁰⁺ irradiation at 10^{11} cm⁻² and subsequent development with 1,2-dichlorobenzene.

された。また、AFM の断面形状測定から得たナノワイヤの高さと元の膜厚：250 nm との比、 H/T が 0.93 ± 0.04 となり、ナノワイヤ高さが元の膜厚とほとんど一致することが確認された。以上の観察結果と SEM 断面像から、基板上に垂直に配向したナノワイヤの単離に成功したことが確認された。元の薄膜厚を 500 nm、1000 nm、2500 nm と変化させても同様に直立ナノワイヤの存在が確認された。次に、同じく化合物 **1** の薄膜に 350 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ を先ほどの半分の照射密度 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で照射して昇華単離を行った (Figure 5)。このとき、 H/T 値は 0.81 ± 0.08 となりナノワイヤ密度の減少とともにその直立性が低下することが確認された。また、AFM・SEM 像から複数のナノワイヤがその上部でコンタクトし合うことで直立性を保持している様子が観察された。以上から、昇華単離によって直立ナノワイヤを単離するためにはナノワイヤが基板表面に高密度に存在している必要があることが示唆された。

次に化合物 **2-5** の薄膜に 350 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ を $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で照射し、昇華による単離を行った (Figure 6)。昇華単離されたナノワイヤの H/T 値は $0.53 - 0.77$ となり基板に垂直に直立するには至らなかった。また AFM・SEM 像から昇華単離されたナノワイヤが、それぞれ複数のナノワイヤとコンタクトし合うことで直立性を保持している様子が観察された。

以上の結果から、昇華単離によって基板上に垂直に配向したナノワイヤを単離するためには、対象材料が昇華性物質であること以外に別の条件が存在することが示唆された。そこで、剛直な化合物 **1** のナノワイヤが高密度に存在する場合のみ直立ナノワイヤが単離されたことから、昇華によって直立ナノワイヤを単離するためにはナノワイヤが 1) 高い剛直性を有しており、2) 基板上に高い表面密度で存在していることが必要条件であると仮定して検証を行った。

ナノワイヤの剛直性については、AFM で測定した全長 (L) と末端間距離 (D) の比 (D/L) を計算することで評価した。表面密度については、ナノワイヤ断面積と基板表面積の比率 (C) を次式によって算出し評価した。

$$\frac{C}{100} = r^2 d \pi$$

ここで r, d はそれぞれナノワイヤ断面半径と粒子線照射密度である。ナノワイヤの数密度と粒子線照射密度は一致するため、 d は基板上のナノワイヤ数密度でもある。それぞれの測定は $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で 350 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ 粒子線を照射した薄膜から溶媒によって現像した、倒れたナノワイヤで行った。計算結果を Table 1 に示す。まず過去の報告通り、化合物 **1** のナノワイヤの D/L 値が 0.99 ± 0.01 と大きく高い剛直性を有していることが分かった。また、 D/L と H/T の関係からナノワイヤが剛直であるほどその直立性が向上する傾向が観察され、1) の妥当性が示された。また、同程度の剛直性を持つが断面半径 r の異なる化合物 **1**、**2** が同程度の表面密度で存在するとき、その直立性もほとんど等しくなることから、ナノワイヤの表面密度と直立性に相関があることが分かった。加えて、化合物 **1** のナノワイヤにおいて照射密度の減少に伴って H/T 値が顕著に減少したことから、2) の妥当性も明らかである。以上から、昇華によって基板上に垂直に配向したナノワイヤを単離するためには剛直なナノワイヤが基板上に高い表面密度で存在している必要があることが示された。

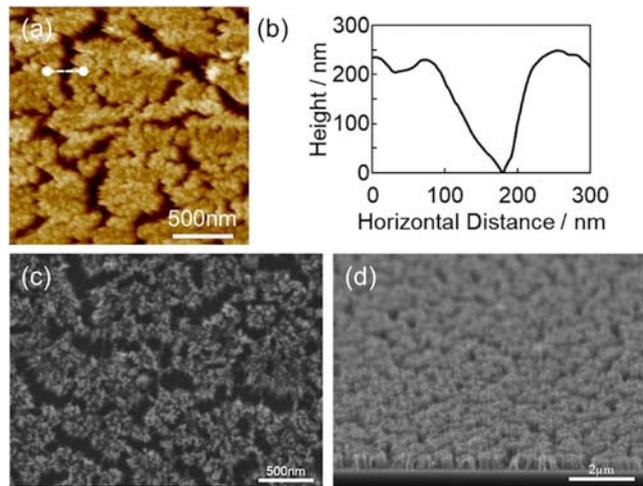


Figure 4. AFM (a) and SEM (c,d) images of nanowires from **1** after 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ irradiation at 10^{11} cm^{-2} and subsequent sublimation. (b) Height profile indicated as white line in (a).

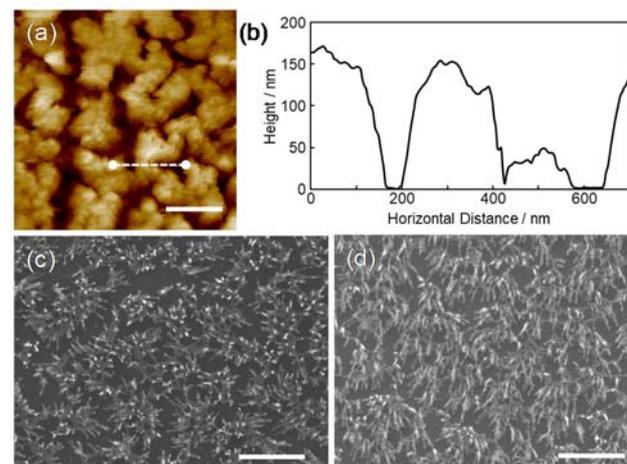


Figure 5. (a) AFM and (c,d) SEM images of nanowires from **1** after 350 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ irradiation at $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and subsequent sublimation. (b) Height profile indicated as white line in (a). Scale bars represent 500 nm.

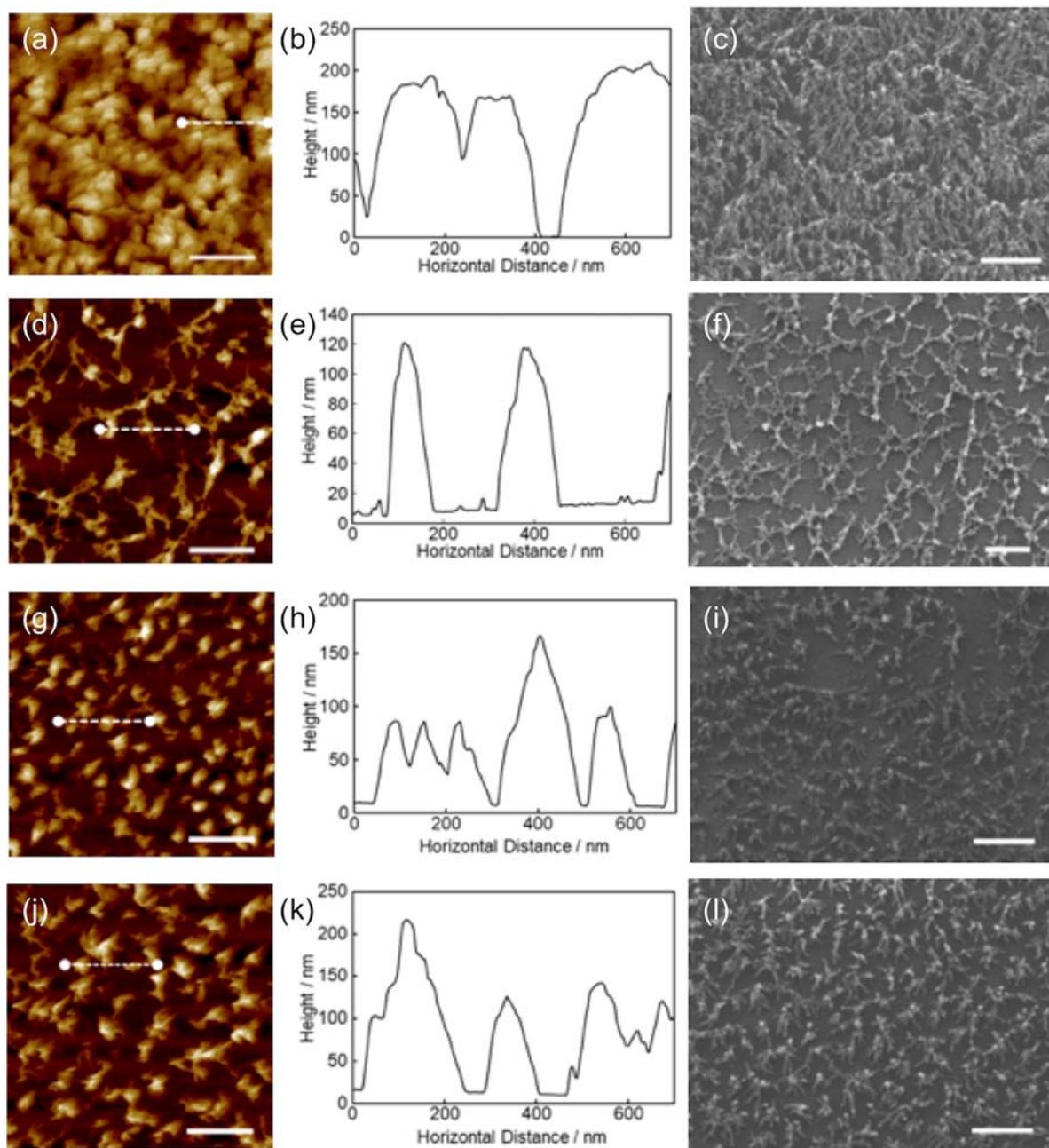


Figure 6. AFM and SEM images of nanowires from (a,c) **2**, (d,f) **3**, (g,i) **4**, and (j,l) **5** after 350 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ irradiation at 10^{11} cm^{-2} and subsequent sublimation. (b,e,h,k) Height profile indicated as white lines in AFM images. Scale bars represent 500 nm.

Table 1. Summary of cross-sectional radius, surface density, rigidity, and uprightness of nanowires from **1–5**

	r / nm	$C_{\text{NWs}} / \%$	DIL	HIT
1 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	6.6 ± 0.7	13.7 ± 2.0	0.99 ± 0.01	0.93 ± 0.04
1 ($5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	6.6 ± 0.7	6.8 ± 1.0	0.99 ± 0.01	0.81 ± 0.08
2 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	4.7 ± 1.0	6.9 ± 2.1	0.98 ± 0.03	0.77 ± 0.09
3 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	4.2 ± 0.7	5.6 ± 1.3	0.71 ± 0.16	0.53 ± 0.11
4 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	4.7 ± 0.7	6.8 ± 1.5	0.75 ± 0.10	0.58 ± 0.11
5 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	4.3 ± 0.8	5.7 ± 1.5	0.80 ± 0.11	0.67 ± 0.14

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. Mat. Lett.* **2015**, *6*, 99.
- (8) A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 14925.
- (9) A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2016**, *29*, 373.
- (10) A. Horio, T. Sakurai, K. Kayama, G.B.V.S. Lakshmi, D. V. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *Radiat. Phys. Chem.*, **2018**, *142*, 100.
- (11) S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 8614–8623.