

# 粒子線重合有機ナノワイヤを足場とした機能性ナノ材料の創製

Fabrication of Functional Nanomaterial Based on Polymerized Organic Nanowire Formed by Ion-beam Irradiation

信岡 正樹<sup>1)</sup> 河田 実里<sup>1)</sup> 坂口 周悟<sup>1)</sup>, 櫻井 庸明<sup>2)\*</sup>, 出崎 亮<sup>3)</sup>,  
越川 博<sup>3)</sup>, 杉本 雅樹<sup>3)</sup>, 関 修平<sup>1)\*</sup>

Masaki NOBUOKA, Minori KAWATA, Shugo SAKAGUCHI, Tsuneaki SAKURAI,\* Akira IDESAKI,  
Hiroshi KOSHIKAWA, Masaki SUGIMOTO, Shu SEKI\*

<sup>1)</sup>京都大学 <sup>2)</sup>京都工芸繊維大学 <sup>3)</sup>量研高崎

## (概要)

MeV 級の高エネルギーを持った荷電粒子線を有機材料薄膜に照射すると、その円筒状のイオントラック内に局所的かつ高密度にエネルギーが付与され、固相重合反応が進行する。その後、未反応部位を高温真空下で昇華させることで、太さおよび長さが均一なナノワイヤを基板に対して垂直に配向した状態で単離することができる。本研究では、比較的大きい飛程を可能とする 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup>イオンを C<sub>60</sub> フラーレンおよび銅フタロシアニン多層積層薄膜に垂直照射することで二成分が多重に連結した multi-heterojunction 型ナノワイヤを創製することに成功した。それぞれの材料分子に対する線エネルギー付与 (LET) の違いから、セグメントごとのナノワイヤ径の変化も電子顕微鏡像から確認された。また、分光解析により、得られたナノワイヤは材料分子の光学的および電子的性質を反映していることが示唆された。

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

## 1. 目的

これまで我々の研究グループでは有機材料の微細加工法として単一粒子誘発固相重合法 (Single-Particle Triggered Linear Polymerization: STLiP) 法の開発を行ってきた<sup>[1-9]</sup>。この手法では、イオンビームと物質の相互作用によってイオントラックを形成し、その極めて小さな空間内でのみ化学反応を引き起こすことを利用して、ナノメートルスケールの太さを有するナノワイヤの形成を実現している。さらに、イオントラック外の未反応部位を昇華

によって適切に除去することで、飛跡を反映した構造を保ったままナノワイヤを単離でき、基板に対して垂直に配向したナノワイヤの形成が可能であることが分かっている (Fig. 1a)。垂直配向ナノワイヤの実現により、異方的電気伝導および熱輸送性や巨大比表面積を有するナノ材料の開発が期待されているが、本研究では、量子ドットおよび量子細線に見られる量子閉じ込め効果に着目した。数ナノメートルスケールでのヘテロ接合では、バルク状態では見られない特異的なスピン相互作用およびクーロン相互作用を示し、高い結合エネルギーを持った高密度励起子の生成やモット転移を引き起こすことが知られている<sup>[10-13]</sup>。それら特異的な性質の発現にはヘテロ接合の空間的配列やサイズ制御が重要となるが、この点に対し、出発原料となる有機薄膜によって作製するナノワイヤの長さや接合を自在にコントロールできる STLiP 法が非常に有効であると考えた。今回、n 型有機半導体であるフラーレン (C<sub>60</sub>) と p 型有機半導体である銅フタロシアニン (CuPc) を交互に積層させることで、p/n 接合した多重ヘテロ接合ナノワイヤを作製し、そのサイズ制御性や化学

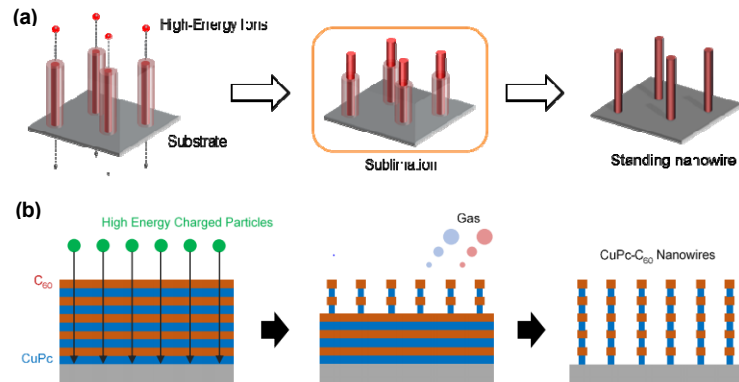


Fig. 1. Schematic illustration of nanowire fabrication processes by high-energy particle irradiation.

的特性について調べた。

## 2. 実施方法

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、酸素プラズマ処理後、C<sub>60</sub> および CuPc を真空蒸着によって交互に 20 nm ずつ 10 層を基板上に成膜することで、200 nm の Layer-by-Layer 薄膜を作製した。得られた薄膜の厚さは、原子間力顕微鏡像の断面プロファイルから測定した。照射イオンビームは、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 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup>イオンビームを使用した。高真空中 (~10<sup>-4</sup> Pa) でイオンビームを面内密度 1 × 10<sup>11</sup> ~ 1 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> で薄膜に照射し、真空条件下 (~10<sup>-3</sup> Pa) 約 560 K で未照射部位の昇華を行い、ナノワイヤを単離した (Fig. 1b)。

## 3. 結果及び考察、今後の展開等

C<sub>60</sub>-CuPc 多層積層膜に 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup>イオンビーム照射後、真空下で昇華を行い、多重ヘテロ接合ナノワイヤを単離した (Fig. 2)。異種物質の多層構造であるにも関わらず、基板に対して自立構造を維持していた。材料分子によって照射イオンビームに対する LET および重合反応効率 (G 値) は異なり、これらはワイヤ径 (r) の差異に帰結する (Eq. 1)。

$$r^2 = \frac{LET \cdot G \cdot M}{400\pi d N_A} \left( \ln \frac{e^{1/2} r_p}{r_c} \right)^{-1} \quad (1) \quad (1),$$

M: 材料の分子量、d: 材料の密度、N<sub>A</sub>: アボガドロ定数、r<sub>p</sub>: ペナンプラ領域径、r<sub>c</sub>: コア領域径である。コア領域、ペナンプラ領域はイオントラックモデルにおける概念で、イオンビームの軌跡を中心軸としたそれぞれ円柱状および円筒状の領域である。Eq. 1 において対数の項は、照射するイオンビーム種が同一であれば、ほとんど差はないため、実質的にナノワイヤ径は LET と G 値で決定される。C<sub>60</sub> と CuPc の 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup>イオンビームに対する LET は SRIM によりそれぞれ 14300 eV nm<sup>-1</sup>、10000 eV nm<sup>-1</sup> と算出される。また、C<sub>60</sub> は分子構造が等方的でかつ分子内に多くの炭素二重結合を有する一方、CuPc は分子全体が平面構造であり、反応に活性を示すような側鎖も修飾されていない。よって、反応効率 (G 値) を両者で比較すると CuPc の方が小さいと考えられる。この差異は SEM 像において多層膜に対応したコントラストとして確認できた (Fig. 2a, 2b)。

C<sub>60</sub>-CuPc 多重ヘテロ接合ナノワイヤが形成されたことは視覚的に明らかではあるが、分光学的手法を用いることでより詳細な同定を行った。エネルギー分散型 X 線分析を用いた元素分析により、CuPc 由来の Cu 原子存在ピークを確認した (Fig. 3)。また、C<sub>60</sub>-CuPc 多重ヘテロ接合ナノワイヤおよび照射前の薄膜の吸収スペクトルの比較を行った (Fig. 4)。C<sub>60</sub>-CuPc 多重ヘテロ接合ナノワイヤにおいて、CuPc 由来の Q 帯の吸収バンドが維持されている。さらに、ラマン分光測定も実施した (Fig. 5)。

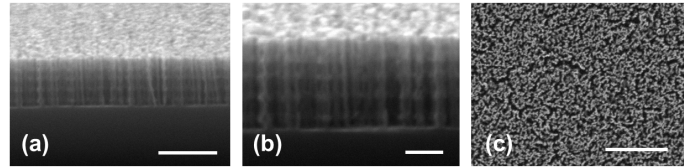


Fig. 2. SEM images of CuPc-C<sub>60</sub> heterojunction free-standing nanowires ((a, b): side view, (c): top view). The pristine films were prepared by alternating vapor-deposition of CuPc and C<sub>60</sub>. Nanowires were fabricated by irradiation with 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup> particles at the fluence of 5.0 × 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>, followed by isolation protocol of sublimation (dry process). Scale bars: (a) 300 nm, (b) 100 nm, and (c) 500 nm.

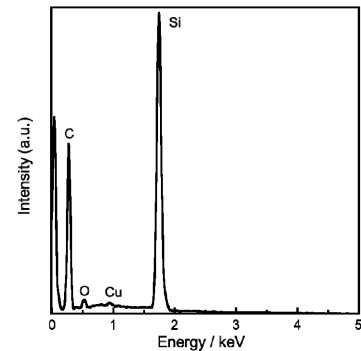


Fig. 3. EDX spectrum of CuPc-C<sub>60</sub> nanowires on Si substrates. Nanowires were fabricated by irradiation with 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup> particles at the fluence of 1.0 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>, followed dry process development. The electron acceleration voltage was 5 kV.

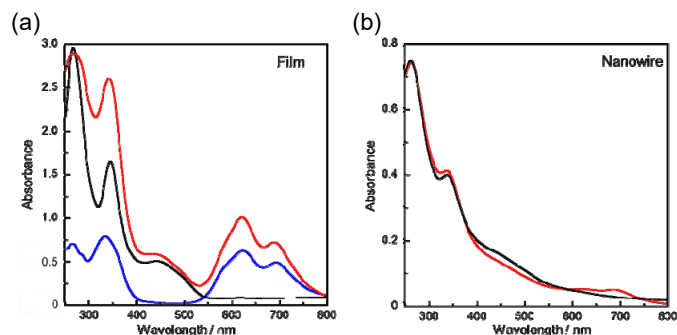
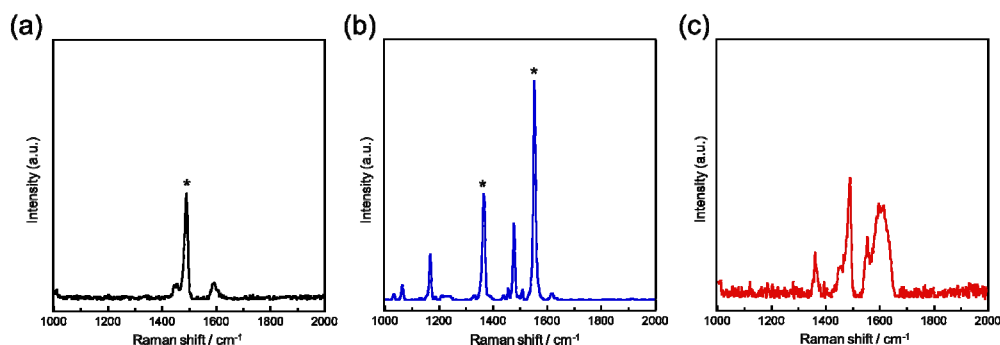


Fig. 4. Electronic absorption spectra of (a) pristine films and (b) nanowires ((blue) CuPc, (black) C<sub>60</sub>, and (red) CuPc-C<sub>60</sub>). The film of CuPc or C<sub>60</sub> was prepared by depositing them on quartz substrates at 100 nm thick respectively. The nanowires were fabricated by irradiation with 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup> particles at the fluence of 5.0 × 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>, followed by dry process development.



**Fig. 5.** Raman spectra of (a) C<sub>60</sub> film, (b) CuPc film, and (c) CuPc-C<sub>60</sub> nanowires on Si substrates. The film of CuPc or C<sub>60</sub> was prepared by depositing them on Si substrates at 100 nm thick respectively. CuPc-C<sub>60</sub> nanowires were fabricated by irradiation with 450 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>23+</sup> particles at the fluence of  $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , followed by dry process development. The characteristic peaks represent A<sub>g</sub> mode (1470 cm<sup>-1</sup>) of (a) C<sub>60</sub>, and (b) A<sub>1g</sub> mode (1336 cm<sup>-1</sup>, 1552 cm<sup>-1</sup>) of CuPc.

C<sub>60</sub>-CuPc 多重ヘテロ接合ナノワイヤにおいて、C<sub>60</sub>およびCuPcに特徴的なピークがみられることから、ワイヤの材料が同定されただけでなく、高エネルギーイオンビームの照射に対してC<sub>60</sub>のケージ構造やCuPcの平面環状構造が破壊されることなく維持されることを示唆している。

多重ヘテロ接合ナノワイヤ形成が可能であることが示せたため、今後の展開としては、これの具体的な物性探索を行っていく。冒頭でも述べたような、多重ヘテロ接合ナノワイヤのそれぞれのセグメントのサイズによって、特異な効果（量子閉じ込め効果）が現れることが期待できる。現在、我々の研究グループでは、ナノワイヤの電気伝導度測定を推し進めており、そちらの手法を利用することで有機物由来のモット転移現象の観測を目指す予定である。

#### 4. 引用(参照)文献等

- (1) S. Sakaguchi, K. Kamiya, T. Sakurai, S. Seki, *Quantum Beam Sci.*, **2020**, 4, 7.
- (2) 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.
- (3) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mat. Lett.*, **2015**, 6, 99.
- (4) A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, **2016**, 8, 14925.
- (5) A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2016**, 29, 373.
- (6) 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.
- (7) S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 8614-8623.
- (8) S. Sakaguchi, T. Sakurai, A. Idesaki, H. Koshikawa, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2020**, 33, 91-96.
- (9) T. Sakurai, S. Sakaguchi, Yuki Takeshita, Kazuto Kayama, Akifumi Horio, Masaki Sugimoto, Tetsuya Yamaki, Atsuya Chiba, Yuichi Saitoh, Lakshmi BVS Garimella, Devesh Kumar Avasthi, S. Seki *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3(6), 6043-6053.
- (10) R. Ugajin, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 2833.
- (11) S. Kuamr and V. Tripathi, *Phys. Rev. B* **2020**, 102, 235147.
- (12) H. Gotoh, H. Kamada, and T. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 3480.
- (13) X. Xu, D. A. Williams, and J. R. A. Cleaver, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 012103.