課題番号　2019A－C04
利用区分　成果公開（学術）

イオントラック内固相重合を利用したナノワイヤの形成とその直立性の制御

Nanowire Formation by Solid-State Polymerization in Ion Tracks and Their Orientation Control

神谷　昂志[1)]，香山　一登[1)]，坂口　周悟[1)]，櫻井　庸明[1)]*，出崎　亮[2)]，
越川　博[2)]，杉本　雅樹[2)]，関　修平[1)]*
Koshi KAMIYA, Kazuto KAYAMA, Shugo SAKAGUCHI, Tsuneaki SAKURAI,* Akira IDESAKI,
Hiroshi KOSHIKAWA, Masaki SUGIMOTO, Shu SEKI*

[1)]京都大学　[2)]量研機構高崎

（概要）
高エネルギー粒子線の有機薄膜に対する線エネルギー付与（LET）が入射エネルギーに対して十分に小さい場合，高い直進性を示す。その飛跡に沿った円柱状空間への付与エネルギーによって有機薄膜中で固相重合反応が進行し，太さ・長さが均一なナノワイヤが形成される。粒子線照射後，未照射部位の除去を昇華により行うと，形成されたナノワイヤの形態への影響を最小化でき，支持基板に垂直配向したナノワイヤが得られる。本研究では、450 MeV $^{129}Xe^{23+}$イオンビームを用い、その面内照射密度を制御すること、また、原料となる低分子骨格の化学構造を適切に選択すること、により、ナノワイヤ数密度や重合反応性が得られるナノワイヤの垂直配向性に与える影響について検討した。また、粒子線照射による重合反応、およびそれに続く熱処理によって，原料化合物の C-X（X: Cl, Br）結合が切断されやすく、高い反応性を提供し、ナノワイヤの直立性を向上させる傾向が確かめられた。

キーワード：ナノワイヤ、高エネルギー荷電粒子、固相重合、垂直配向、低分子化合物、昇華

１．目的

ナノワイヤは，その異方的な電気伝導性，熱輸送性，巨大比表面積等により，ナノテクノロジーの発展に資する鍵材料として期待されている。その応用上，最も重要な因子としてナノワイヤの数密度、長さ、配向の制御が挙げられるが，これを簡便かつ厳密に制御できる手法として，高分子薄膜から“一つの高エネルギー荷電粒子で一つのナノワイヤを形成する”単一粒子ナノ加工法[1,2]あるいはそれを低分子化合物に拡張した粒子線誘発固相重合法[2-8]を我々は報告している（Fig. 1）。本手法では，重合/架橋後に有機溶媒により未照射部位を除去しナノワイヤを単離できるが，低分子化合物の昇華特性を活用すると，溶媒との強い相互作用を排し，基板上にナノワイヤを垂直配向させることができる[7]。高い炭素比を有するナノワイヤを目的とし，過去の検討では C≡C 三重結合で複数置換された化合物からナノワイヤ形成を試みた。しかし，三重結合の高い反応性により蒸着膜作成時の熱反応により原料薄膜が効率的に作成できない，あるいは，昇華過程での熱反応が進行し，ナノワイヤの良好な単離ができないという問題点が生じた。そこで今回，C-H 結合に比して小さい結合エネルギーを有する C-Br 結合の乖離反応を鍵過程として重合・ナノワイヤ形成を行った[7,8,11]。ナノワイヤの単離後に高温熱処理によって残存 C-Br 結合の切断反応を進行させ[12]，炭素含有率が増大したナノワイヤを形成させることに成功した。

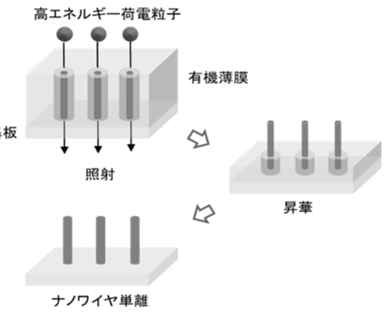

Fig. 1. Schematic illustration of nanowire fabrication processes by high-energy particle irradiation.

２．実施方法

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 $^{129}Xe^{23+}$イオンビームを使用した。シリコン基板を洗浄・UV/O_3処理後，低分子化合物を真空蒸着によって基板上に成膜した。高真空中（$\sim 10^{-4}$ Pa）でイオンビームを面内密度 1×10^{11} cm^{-2}で薄膜に照射し，真空条件下（$\sim 10^{-3}$ Pa）

約 180 °C で未照射部位の昇華を行い，ナノワイヤを単離した。さらに真空下 400 °C で加熱し炭素化を行った。X 線光電子分光法（XPS）により加熱前後での C/Br の信号強度比を評価した。ナノワイヤは走査型電子顕微鏡（SEM）により直接観察し，形態評価を行った。

３．結果及び考察、今後の展開等

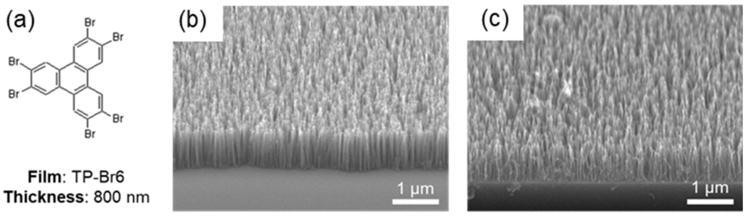

Fig. 2. (a) Chemical structure of 2,3,6,7,10,11-hexabromotriphenylene (**TP-Br6**). SEM images of nanowires from **TP-Br6** given by (b) 450 MeV Xe irradiation at 10^{11} ions cm^{-2} and (c) after thermal treatment at 673 K for 30 min.

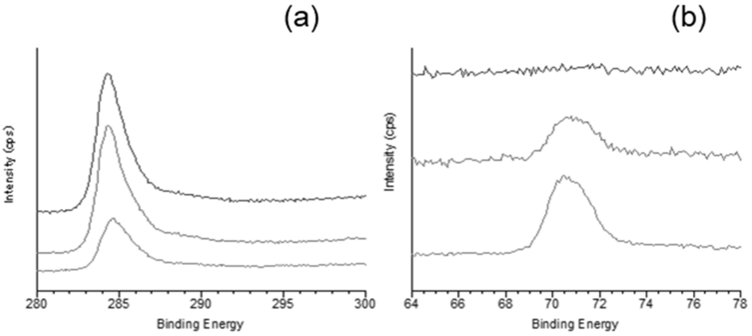

Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of **TP-Br6** nanowires for (a) C 1s and (b) Br 3d. The spectra correspond to the **TP-Br6** nanowires (bottom) after sublimation at 180 ºC, (middle) after thermal treatment at 400 ºC for 10 min, and (top) after further heating at 400 ºC for 30 min, respectively.

真空蒸着で製膜した 2,3,6,7,10,11-ヘキサブロモトリフェニレン（**TP-Br6**; **Fig. 2a**）薄膜（厚さ: ~800 nm）を原料とし，$^{129}Xe^{23+}$イオンビーム照射を実施した。続いて、昇華をおこなうことで，垂直配向した直径 34 ± 6 nm，ワイヤ長 777 ± 19 nm（アスペクト比~23）のナノワイヤを単離した.その典型的な SEM 像を **Fig. 2b** に示す。続いて 4 × 10^{-2} Pa 圧力条件下，400 °C で 30 分間加熱したところ，直径 23 ± 4 nm，ワイヤ長 678 ± 46 nm（アスペクト比~30）へと収縮した（**Fig. 2c**）。熱処理後により主に径の減少がみられ，アスペクト比が向上する。XPS 測定の結果から，まず，イオンビーム照射前に Br 3d/C 1s ピーク面積比が 29%であったのが，照射・続く昇華後のナノワイヤでは 2.2%まで低下ことがわかった。さらに，熱処理によりこの強度比が 0.1%以下に、まで減少し，ナノワイヤ中の顕著な臭素原子含有率の低下が確認された（**Fig. 3a, b**）。以上の結果から，粒子線誘発一次元固相重合と昇華による重合物の単離，続く熱処理という過程により，垂直構造と高アスペクト比を有し，炭素含有率が増大したナノワイヤの形成手法を確立した。今後は， 弾性反跳検出分析（ERDA）法を用いてナノワイヤ中の水素含有率を定量し，今回おこなわれた熱処理によるナノワイヤの高度な炭素化の是非を確認する。

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. Sakaguchi, K. Kamiya, T. Sakurai, S. Seki, *Quantum Beam Sci.*, **2020**, *4*, 7.
(3) 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.
(4) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mat. Lett.*, **2015**, *6*, 99.
(5) A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 14925.
(6) A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2016**, *29*, 373.
(7) 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.
(8) S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 8614-8623.
(9) S. Sakaguchi, T. Sakurai, A. Idesaki, H. Koshikawa, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2020**, *33*, *in press*.

(10) 香山 一登, 櫻井 庸明, 関　修平, *放射線化学*, 2018, *105*, 63-66.
(11) R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
(12) J. Cai *et al*. *Nature* 2010, *466*, 22.