クラスターイオン照射による垂直配向有機ナノワイヤの形成 Fabrication of Standing Organic Nanowires by Irradiation with Cluster Ion Beams

坂口周悟 #.A), 神谷昂志 A), 信岡正樹 A), 河田実里 A), 櫻井庸明 B), 平野貴美 C), 千葉敦也 C), 斎藤勇一 C),

鳴海一雅 ^{C)}, 関修平 ^{A)}

Shugo Sakaguchi ^{#,A)}, Koshi Kamiya ^{A)}, Masaki Nobuoka ^{A)}, Minori Kawata ^{A)}, Tsuneaki Sakurai ^{B)}, Yoshimi Hirano ^{B)}, Atsuya Chiba ^{C)}, Yuichi Saito ^{C)}, Kazumasa Narumi ^{C)}, Shu Seki ^{A)}

Atsuya Chiba 9, Yuichi Saito 9, Kazumasa Narumi 9, Shu S

^{A)} Kyoto University

^{B)} Kyoto Institute of Technology

^{C)} National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

Abstract

A vapor-deposited films of PDI-Cl₄ were irradiated with $1.5 \sim 6.0 \text{ MeV Al}_n$ (n = 1, 2, 3, 4) cluster ions at the fluence of $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, and the irradiated film was treated with a vacuum condition ($\sim 10^{-2}$ Pa) at high temperature. The non-irradiated area was sublimated by this treatment, yielding vertically aligned polymerized nanowires whose number density corresponds to the irradiation fluence. The radii of nanowires became thicker by increasing number of cluster ion resulting in clear and rigid standing nanowires.

Keyword: cluster ion beams, nanowire, solid-state polymerization

1. 序論

本サブグループでは、イオンビームと有機材料と の相互作用によりイオントラック内で重合反応が進 行することを利用してナノワイヤを形成する単一粒 子誘発線形重合(Single-particle Triggered Linear Polymerization: STLiP)と呼ばれる手法の開発を行っ てきた[1-3]。この手法ではイオンビーム照射後、イオ ントラック外の未反応部位を昇華によって除去する ことで、飛跡を保持したまま基板に対して垂直に単 離することが可能である。従来のエッチングによる トラックを空洞として捉えるのとは逆であり、トラ ックに対応したナノサイズの物質を得る手法になる。 垂直配向ナノワイヤを達成するためには、形成する ナノワイヤの太さを増大させ自立性を高めることが 肝要である。高効率で重合反応を引き起こすために、 これまで数百 MeV クラスのシングルイオンビーム を用いてナノワイヤ形成を行ってきたが、本研究で は、よりエネルギーの低い数 MeV クラスターイオン ビームによるナノワイヤ形成能の評価を行った。

2. 実験結果

2.1 実験方法

高崎量子応用研究所のタンデム加速器で生成された 1.5 MeV Al₁⁺, 3.0 MeV Al₂⁺, 4.5 MeV Al₃⁺, 6.0 MeV Al₄⁺ ρ ラスターイオンを用いた。照射密度は 1.0×10^{11} cm⁻² に設定した。材料となる有機化合物 1,6,7,12-Tetrachloroperylene tetracarboxylic acid dianhydride (PDI-Cl₄)は東京化成工業株式会社より購入し、シリコン基板上に真空蒸着により厚さ 200 nm の薄膜試料として準備した。各クラスターイオンは直径 3 mmの円状スポットビームとして照射した。照射後、昇華により未照射部位のみを除去し、走査型電子顕微鏡によりその形状を観察した。

sakaguchi.shugo.84a@st.kyoto-u.ac.jp

2.2 結果および考察

垂直照射後の PDI-Cl4 薄膜を高温真空下で未照射 部位を昇華させた。照射部位についてはこれまでの 検討から高エネルギーイオンによるエネルギー付与 をもとに化学結合の切断・形成が引き起こされ、重 合反応が進行するため、分子量増大に伴い、この条 件下では昇華しないと考えられる。昇華処理後の基 板を走査型電子顕微鏡 (SEM)により観察したとこ ろ、Al1⁺イオンでは鮮明なナノワイヤが観察されな かったが、クラスター数が大きくなるにしたがって ナノワイヤ径が増大し、直立性が向上している様子 が観察された (Fig.1)。核子あたりのエネルギーは 変化していないにもかかわらず、ナノワイヤの半径 が増大、すなわち標的物質への付与エネルギーが大



Figure 1. Side perspective view of scanning microscopy images of vertically-aligned nanowires fabricated by irradiation of PDI-Cl₄ film (thickness: 200 nm) with 1.5 MeV Al₁⁺, 3.0 MeV Al₂⁺, 4.5 MeV Al₃⁺, 6.0 MeV Al₄⁺ cluster ion beams at fluence of 1.0×10^{11} cm⁻².

きいことから、シングルイオンでは見られないクラ スター効果の発現を示唆している。クラスター効果 の起源は未だ疑問点が残るが、クラスター同士が結 合距離を持っており、イオントラックの形成に何ら かの影響をおよぼしているのではないかと考えられ る。今後は、原子間力顕微鏡像からより詳細なナノ ワイヤ形状を評価し、付与エネルギーとの定量的な 議論を進める一方で、垂直配向ナノワイヤの機能性 材料としての展開を進めていく。

参考文献

- A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 14925– 14931.
- [2] S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 8614–8623.
- [3] S. Sakaguchi, Koshi Kamiya, T. Sakurai, S. Seki, *Quantum Beam Sci.*, **2020**, *4*, 7.