

## CPPhenカーボンナノリングを基盤とするVortex LB薄膜および炭化膜の作製

<sup>1</sup>JST-ERATO・名大院理, <sup>2</sup>名大WPI-ITbM, <sup>3</sup>物材機構MANA, <sup>4</sup>東大院新領域  
○田中啓之<sup>1</sup>, 森泰蔵<sup>3</sup>, Amit Dalui<sup>3</sup>, Lok Kumar Shrestha<sup>3</sup>, 三苦伸彦<sup>1</sup>,  
坂本裕俊<sup>1</sup>, 伊丹健一郎<sup>1,2</sup>, 有賀克彦<sup>3,4</sup>

### CPPhen-carbon nanoring-based vortex LB films and their carbonized materials

○Hiroyuki Tanaka<sup>1</sup>, Taizo Mori<sup>3</sup>, Amit Dalui<sup>3</sup>, Lok Kumar Shrestha<sup>3</sup>, Nobuhiko Mitoma<sup>1</sup>,  
Hirotohi Sakamoto<sup>1</sup>, Kenichiro Itami<sup>1,2</sup>, Katsuhiko Ariga<sup>3,4</sup>  
<sup>1</sup> *JST-ERATO and Graduate School of Science, Nagoya University, Japan*  
<sup>2</sup> *WPI-ITbM, Nagoya University, Japan*  
<sup>3</sup> *MANA, National Institute for Materials Science (NIMS), Japan*  
<sup>4</sup> *Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan*

**【Abstract】** As a new carbon nanoring family, 9,9',10,10'-tetra-butoxy-[6]-cycloparaphenylene[2]-3,6-phenanthrene (CPPhen) was designed and synthesized for controlling the assembled structure and morphology. CPPhen has an ellipsoidal molecular structure that is composed of curved *para*-phenylene units and lying phenanthrene units. In the crystalline solid, CPPhen formed  $\pi$ - $\pi$  stacking and C-H $\cdots$  $\pi$  intermolecular interactions, which affected Langmuir-Blodgett (LB) thin film formations at static and dynamic air-water interfaces. While the standard LB technique at the static air-water interface didn't afford uniform thin films consisting of CPPhen, we found that a new LB technique at the dynamic air-water interface with a vortex motion (vortex LB) enables to fabricate large-area and porous thin films. In addition, the carbonization process of the obtained vortex LB films afforded amorphous and porous carbon films with electrically conducting properties. The carbonization process followed by the vortex LB thin film fabrication using a mixed solution of CPPhen and pyridine enabled to fabricate nitrogen-doped carbon films.

**【序】** 我々のグループは、ベンゼン環を基本構成要素とする環状分子を「カーボンナノリング」として種々合成開発してきており[1], それらの分子集積による機能化を目指している. 今回我々は, 分子パッキングの制御を指向して, フェナントレン骨格を導入した異方的な楕円型リング状化合物 CPPhen を新たに設計・合成した (Fig. 1). この CPPhen について, 動的気水界面を利用する Vortex LB 製膜法[2] による薄膜作製を行い, 得られた CPPhen 薄膜の焼成処理により炭化膜を作製した. また, CPPhen と Pyridine の混合溶液を展開液に用いても同様に vortex LB 製膜とそれに続く焼成処理を行い, 窒素ドープ炭化膜を得ることに成功したので報告する.

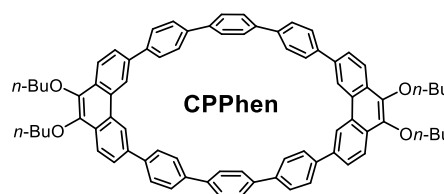


Fig. 1. Chemical structure of CPPhen

#### 【CPPhen を用いた Vortex LB 薄膜の作製】

はじめに, 従来手法である静的気水界面での Langmuir 薄膜の作製を試みたが, CPPhen

分子間の凝集性が強く，均一な薄膜を得ることは出来なかった．そこで，分子間の凝集性を緩和する目的で vortex motion を導入した動的気水界面での薄膜作製を試みた．ガラスビーカー内の水層を攪拌子により適度にかき混ぜることで vortex motion を発生させ，その上に CPPhen クロロホルム溶液を展開した．攪拌を停止し残留溶媒を蒸発させた後，シリコン基板上に転写することにより vortex LB 薄膜を得た．得られた vortex LB 薄膜表面の AFM 観察を行ったところ，数 10 nm スケールの空孔が薄膜内に様に形成されていることを確認した (Fig. 2).

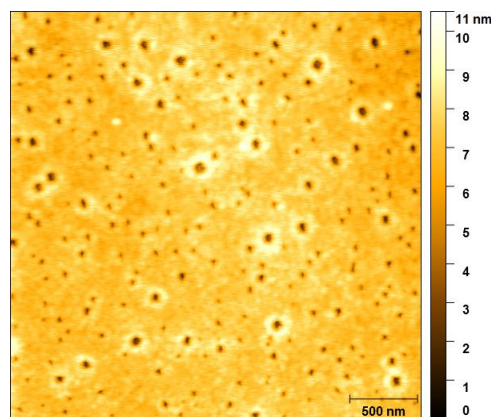


Fig. 2. AFM image of the vortex LB film of CPPhen

### 【Vortex LB 薄膜の焼成処理】

空孔を有する vortex LB 薄膜の形状保持のため，電気炉を用いた窒素雰囲気下での焼成処理を行った結果，空孔構造が保持された炭化膜を得ることに成功した．550, 850, 1100 °C の 3 点での焼成により得られた炭化膜の Raman スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す．850 °C での焼成により得られた炭化膜に着目すると，D および G バンドのスペクトル強度がほぼ等しく ( $I_D/I_G = 1.02$ )，アモルファスカarbon特有のスペクトルを示した．2 端子法による  $I-V$  特性評価を行った結果，焼成後の炭化膜が導電性を有することを確認した．

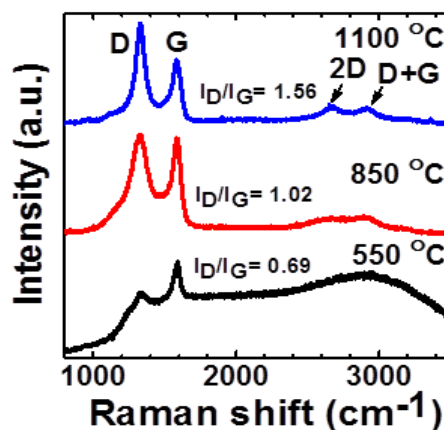


Fig. 3. Raman spectra of the carbon films after the carbonization process

### 【窒素ドーパ炭化膜の作製】

Vortex LB 製膜に用いる CPPhen クロロホルム展開溶液に pyridine を添加し，同様の薄膜作製および焼成処理を行った結果，窒素ドーパ炭化膜を得ることに成功した．XPS スペクトルの測定結果を Fig. 4 に示す．焼成処理前の vortex LB 薄膜において，添加された pyridine 由来の窒素種のスペクトルが明瞭に観測された．この結果は，pyridine が CPPhen から構成されるアモルファス薄膜中に効率的に取り込まれていることを示唆している．このことは EDX 分析結果からも示唆されている．850 °C での焼成処理後のスペクトルは少量の pyrrolic な窒素種 (赤線) の含有を示唆するものの，pyridinic な窒素種 (緑線) がメインであることを示唆している．

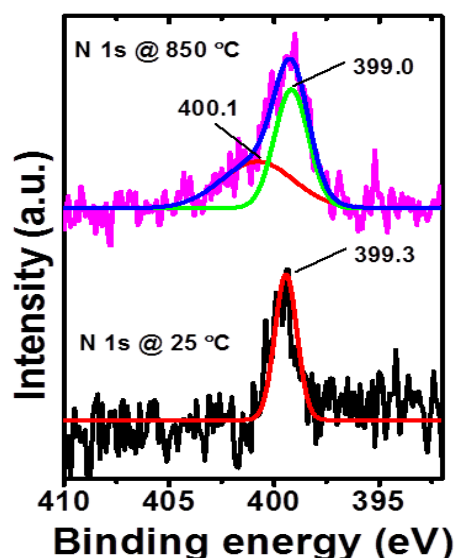


Fig. 4. XPS spectra of the N-doped carbon film and pyridine-containing vortex LB film

### 【参考文献】

- [1] K. Itami *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 5136 (2016)
- [2] L. K. Shrestha, K. Ariga *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15667 (2015)