

3P070

電子線誘起化学反応を利用した機能性有機化合物の 空間選択的生成とその光学特性

早大院先進理工

○香村惟夫, 井村考平

Optical properties of organic functional materials prepared by electron beam induced chemical reactions

○Yoshio Kamura and Kohei Imura

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 Carbon dots are one of the carbon materials, which often use in the field of nanophotonics. In general, carbon dots are synthesized by hydrothermal, combustion, and laser ablation methods. In order to spatially arrange the carbon dots, highly ordered templates are required, because the methods are not compatible to space-selective synthesis. We developed in this study novel synthesis method of carbon dots by using polymer materials and electron beam induced chemical reactions. We examined optical properties of the carbon dots by cathodoluminescence and various micro-spectroscopy. We found that the fabricated carbon dots showed visible luminescence by ultraviolet laser excitation. We applied the techniques to fabricate two-dimensional luminescent carbon dots nano-architectures.

【序】 有機ナノ結晶やフォトニック結晶などの有機物で構成されたナノ構造体は、空間的に光を閉じ込めることができ、通常の有機分子とは異なる光学特性を発現できる。高効率の光閉じ込め効果を実現するためには、有機ナノ構造体の精密作製と配列化が本質的に重要である。電子線誘起化学反応は、電子線のエネルギーで分子を励起し隣接分子と反応させることができる。反応では、集束した電子線を利用できるため、ナノ空間領域に空間選択的な生成物の制御が可能である。本研究では、有機化合物を前駆体として用いて電子線誘起化学反応により空間選択的に機能性有機化合物であるカーボンドットを生成し光学特性を明らかにするとともに、それらを構成要素とするフォトニック結晶の光学特性を評価することを目的とした。

【実験】 ポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) の高分子溶液をガラス基板上にスピコートして反応用有機薄膜を作製した。機能性有機化合物は、有機薄膜に集束電子線を照射して作製した。試料の光学特性は、カソードルミネッセンス (CL)、一光子発光 (PL) および二光子発光 (TPL) 測定により評価した。PL と TPL 測定では、CW レーザー (励起波長: 375 nm) とモードロックチタンサファイアレーザー (励起波長: 750 nm, パルス幅: < 60 fs) をそれぞれ光源として用いた。反応生成物は、紫外可視吸収分光測定およびラマン散乱測定 (励起波長: 532 nm) により同定した。

【結果・考察】 電子線照射した PS の CL スペクトルを測定した結果、可視域に強い発光が観測されることが明らかとなった。PS は、紫外線励起により、波長 280 nm と 330 nm 近傍にそれぞれフェニル基のモノマーとエキシマーに起因した発光を示すが、通常、可視域に発光を示さない。したがって、可視域に観測される発光は、電子線反

応により生成した発光種由来であると推定される。このことは、電子線反応により有機ポリマーの光学特性が制御可能であることを示唆する。電子線反応条件を検討したところ、電子線ドーズにより PS の可視発光を制御できることが明らかとなった。図 1 に、電子線照射した PS とカーボンドット (CDs) の発光スペクトルを示す。両者の発光スペクトルは、ピーク・形状が非常に類似していることが分かる。また、両者の吸収スペクトルも非常に類似していることが明らかとなった。これらの結果は、電子線反応により生成した発光種が CDs であることを強く示唆する。

反応生成物を同定するために測定した電子線照射前後の PS 試料のラマン散乱スペクトルを図 2 に示す。電子線照射前のラマンスペクトルには、PS のベンゼン環や C=C に起因した鋭いピークが観測される一方、電子線照射後の PS のラマンスペクトルには、鋭いピークは観測されず 2 つのブロードなピークが波数 1350 および 1600 cm^{-1} 近傍に観測された。これらのピークは、ナノカーボン材料特有の D バンドと G バンドに帰属される。また、これらのスペクトル特性は、既報 [1] の CDs のスペクトルと非常によく一致する。これらの結果から、反応生成物が CDs であることがわかる。

本手法を用いて作製した CDs 配列構造の一光子発光像を図 3(a,b) に示す。図 3(a) から、電子線走査したライン上において空間選択的に CDs が生成していることがわかる。電子線の走査法や試料基板の走査によりさまざまな配列構造の作製が可能である。図 3(b) に周期的ドットを形成した格子構造の一光子励起像を示す。電子線を用いることで、光の回折限界を超える微細発光パターンを作製が可能であり、フォトニック結晶の特性が発現することが明らかとなった。

様々なポリマーに対して同様の反応を行ったところ、発光特性はポリマーの種類によらず類似性を示すこと、発光効率もポリマーの種類に依存することが明らかとなった。本手法により、CDs を基礎とするフォトニック結晶が実現し、また光学特性制御が可能である。

【参考文献】

- [1] Y. Wang, et al., *J. Mater. Chem. C* **2**, 6921 (2014).
 [2] Y. Kamura and K. Imura, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 243104 (2018).

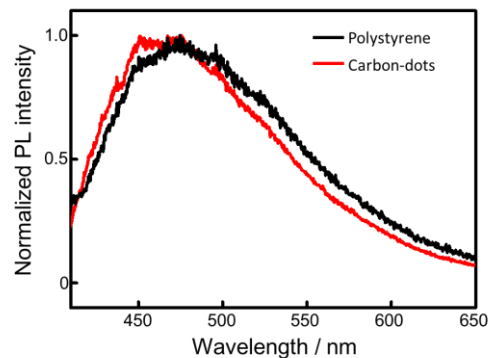


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of e-beam irradiated polystyrene (black) and carbon-dots (red). Excitation wavelength: 375 nm.

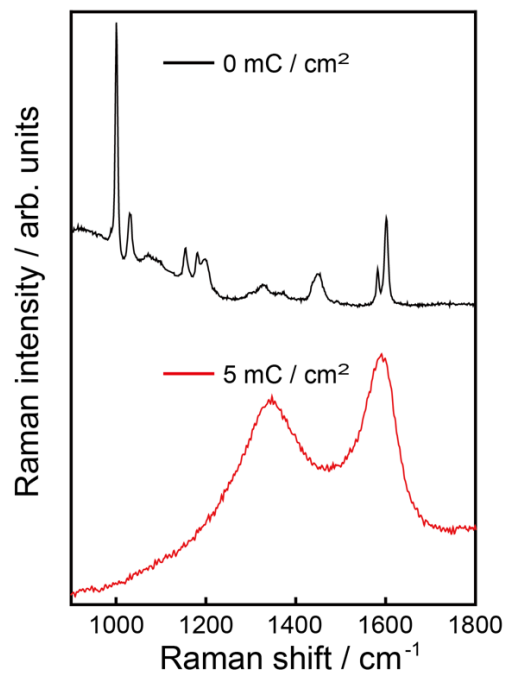


Fig. 2. Raman spectra of the polymer film before (black curve) and after (red curve) electron beam irradiation. Excitation wavelength: 532 nm.

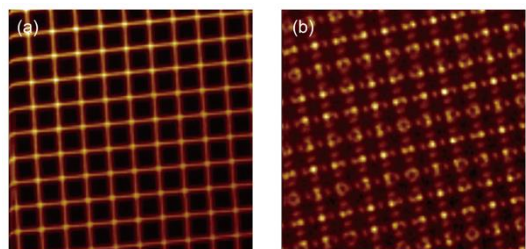


Fig. 3. PL images of the fabricated CDs structures. (a) cross lattice, (b) dotted lattice. Image size: 100 μm \times 100 μm . Excitation wavelength: 375 nm.