

# イオンビーム照射によるイオントラック内固相重合の実現と その材料・官能基選択性に関する研究

Intra-Track Solid-State Polymerization by Ion Beam Irradiation and Effect of  
Chemical Structures and Functional Groups on Polymerization Efficiency

坂口 周悟<sup>1)</sup>, 櫻井 庸明<sup>1)\*</sup>, 香山 一登<sup>1)</sup>, 佃 諭志<sup>2)</sup>,  
杉本 雅樹<sup>3)</sup>, 八巻 徹也<sup>3)</sup>, 関 修平<sup>1)\*</sup>

Shugo SAKAGUCHI, Tsuneaki SAKURAI,\* Kazuto KAYAMA, Masaaki OMICHI, Satoshi TSUKUDA, Masaki  
SUGIMOTO, Tetsuya YAMAKI, Shu SEKI\*

<sup>1)</sup>京都大学 <sup>2)</sup>量研機構 <sup>3)</sup>東北大学

## (概要)

溶解性側鎖をもたない可溶性低分子化合物としてスピロビフルオレン (SBF) 骨格を採用し、その誘導体薄膜を 350 MeV  $^{129}\text{Xe}^{26+}$  イオンビーム照射を用いた単一粒子線形固相重合法 (STLiP 法) によりナノ構造化した。SBF のような分子サイズが極めて小さい化合物の場合でも、照射後の有機溶媒による現像操作を経て極めて鮮明なナノワイヤを得ることができた。SBF の水素原子が分子あたり 1, 2, あるいは 4 つ臭素原子で置換された化合物も同様にナノワイヤを与えた。これらのナノワイヤの断面半径を原子間力顕微鏡により評価することで、臭素置換化合物から生成したナノワイヤの断面半径がより大きい傾向を示した。すなわち、放射線によって誘起される重合・架橋反応の効率が高い。照射前の薄膜と照射・現像後のナノワイヤ膜の両方で X 線光電子分光測定を行うことにより、炭素原子に対する臭素原子の相対存在比が低下していることが示唆された。この結果は重粒子線照射による解離性電子付着反応によるイオントラック内の高効率ラジカル生成とそれに続く高効率重合・架橋反応を意味していることが考えられる。低分子化合物の重合によるナノ構造体形成のためには、SBF のような可溶性  $\pi$  共役低分子化合物は有効であり、また、ハロゲン原子による周辺修飾も有効であることが示された。

## キーワード:

単一粒子誘発固相重合法、低分子材料、ナノワイヤ、高エネルギー荷電粒子

## 1. 目的

近年、電子やイオンなど荷電粒子ビームを用いた微細加工技術の発展が目覚ましく、数 nm まで集束したビームを使用することで自由度の高い微細な加工を達成することができる。これに対し、我々は、「ビームを集束する」のではなく、あえて 1 個 1 個の荷電粒子を「最も細いビーム」と捉え、これが材料薄膜中の超微細空間で起こすラジカル生成・架橋反応によるゲル化を利用してナノ構造体を形成する、単一粒子ナノ加工法 (SPNT 法) をこれまで展開してきた<sup>[1-5]</sup>。この方法では、粒子の飛跡に沿った円柱状の領域に高密度にエネルギーが付与され、その部分にのみ高分子架橋反応が起こり、架橋していない部分を良溶媒で溶解させることで、高分子の性質を反映する非常に再現性の高いナノワイヤが形成できる。さらにごく最近では、アルキンに代表されるある種の官能基を導入することで、例えばサイズの小さな低分子材料であっても、架橋に加えて効率良い重合反応をも誘起させ、ナノワイヤを得ることが可能であることを見出してきた<sup>[6-10]</sup>。著者らはこの現象を高エネルギー粒子が導く一次元固相重合 (STLiP) 法という新たな概念として捉えている。

ごく最近、筆者らは芳香族アミン誘導体に対して STLiP 法を適用し、ナノ構造化を達成した<sup>[8,10]</sup>。低分子化合物である芳香族アミン誘導体が粒子線照射に伴い効率よくラジカル種を生成し、それに続く重合・架橋反応を引き起こしたため達成できたと考えている。一方で、アモルファス膜の形成のため、上記化合物にはビニル基が含まれていた。ビニル基やエチニル基が高い反応効率を与えることを筆者らは既に見出しているため、この効果は無視できない。本研究では、より純粋な  $\pi$  共役

系化合物からのナノ構造化を目指し、特別な官能基を持たずとも十分な溶解性を有し成膜が可能である 9,9'-spirobi[9H-fluorene] (SBF) 骨格に注目した。SBF 骨格は高い発光効率と正孔輸送性を有することが知られており、機能性ナノワイヤを形成する上でも興味深い構造単位であると言える。SBF 単量体、二量体、三量体 (SBF, SBF<sub>2</sub>, SBF<sub>3</sub>) を原料とし、高エネルギー荷電粒子の照射による固相重合について検討し、ナノワイヤが得られるか調べた。同時に、SBF の一部の水素原子が臭素原子に置換された誘導体 (2Br-SBF, 4Br-SBF, 2,2'-Br<sub>2</sub>-SBF, 2,7Br<sub>2</sub>-SBF, Br<sub>4</sub>-SBF) についても同様に検討し、臭素原子が反応効率に与える影響を、ナノワイヤの半径の値および X 線光電子分光による臭素原子の脱離の程度の両観点から考察した。

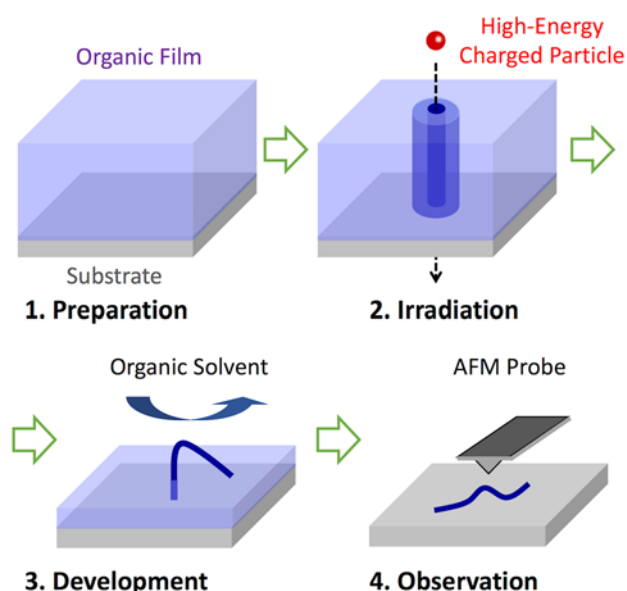


Figure 1. Scheme illustrations of fabrication process of nanowires by SPNT

## 2. 実施方法

### ・対象化合物の調製

高エネルギー粒子線照射を行うターゲット試料としてスピロビフルオレン誘導体を TCI Co.より購入し、そのまま用いた。

### ・ナノ構造化の手順

STLiP において、高エネルギー荷電粒子を照射させるサンプルの作製は、①基板洗浄、②成膜、③照射、④現像、⑤観察の順で行う (Figure 1)。以下に、それぞれの段階での具体的な操作手順について説明する。

#### ①基板洗浄

適当なサイズの石英・シリコン基板をイソプロパノールに浸漬し、15 分超音波洗浄を行った。洗浄後、エアダスターで基板を乾燥し、UV/O<sub>3</sub> 処理装置を用いて表面処理を 15 分間行った。

#### ②成膜

STLiP を用いて形成されるナノワイヤの長さは、成膜時の膜厚を反映する。成膜は、簡便である溶液プロセスを用いた。成膜はドロップキャスト法もしくはスピンコート法を用いて行った。いずれの手法においても、ターゲット材料のクロロホルム溶液を調製し、使用した。

#### ③照射

イオン照射実験では、高崎量子応用研究所のサイクロトロン (TIARA) を使い、真空中で各種高エネルギー荷電粒子の均一照射を行なった。使用したイオンは、350 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>26+</sup>、である。TIARA での照射においては約 1.5 × 1.5 cm にカットしたサンプルをカプトンシートに貼り付け、このカプ

トンシートを最大4枚、照射チャンバー内に固定した。照射は全て真空中 ( $< 1 \times 10^{-4}$  Pa)、ビーム径約1 cmでスキャンサイズ  $10 \times 10$  cmで照射を行った。また、照射における電流値と照射時間を測定することにより、下の式を用いて照射線量の算出を行った。照射線量は  $1.0 \times 10^9$ – $5.0 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  の範囲内に制御した。

$$\text{Irradiation Fluence}(\text{ions} / \text{cm}^2) = \frac{\text{Current}(\text{nA}) \times \text{Irradiation Time}(\text{sec})}{1.6 \times 10^{-19} \times \text{Scan Area}(\text{cm}^2)}$$

#### ④現象

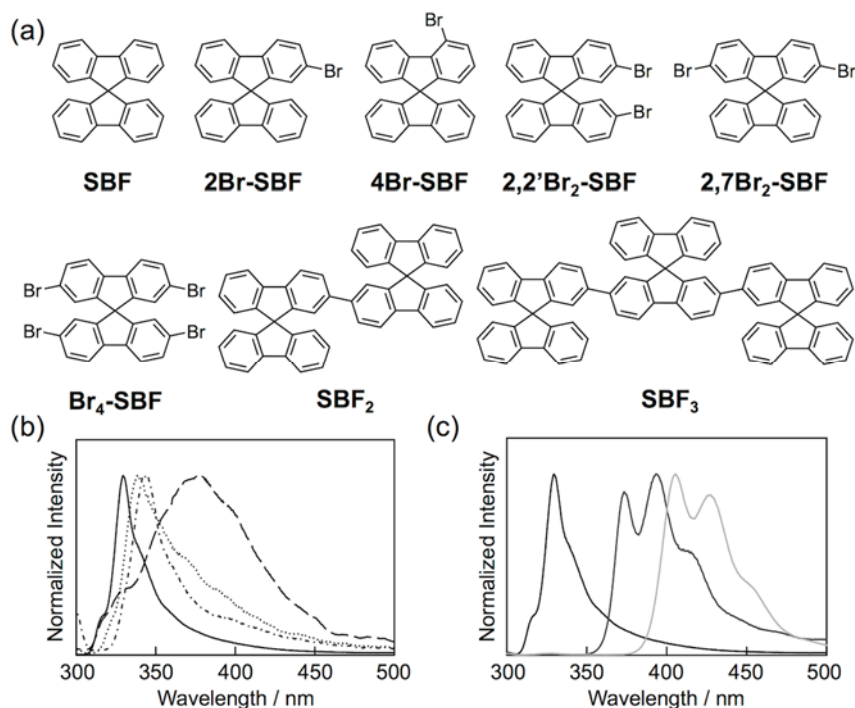
ターゲット材料を成膜した基板への高エネルギー荷電粒子照射後、適切な良溶媒に浸漬させることによって未重合/架橋部位を取り除き、不溶化したナノ構造体を基板上に単離した。

#### ⑤観察

基板上に形成されたナノワイヤは、Bruker Nano Inc.の MultiMode8 型の原子間力顕微鏡、JEOL Ltd.の JSM-7001F 型の走査型電子顕微鏡で観察した。

### 3. 結果及び考察、今後の展開等

用いた SBF 誘導体の化学構造式を **Figure 2a** に示す。二量体および三量体は2,7位で連結された構造である。臭素で置換された誘導体は、置換位置を含めて化合物名を表した。これらの誘導体は固体状態で蛍光を示し、**Figure 2b** のスペクトルから、臭素置換もしくは多量化することにより蛍光波長に差異が認められる。これらの化合物に対し STLiP 法でのナノ構造化による発光特性変化、さらには置換基修飾のナノワイヤモルフロジーに対する影響を期待し、高エネルギー荷電粒子線照射によるナノワイヤ作製を試みた。その結果、すべての化合物においてナノワイヤは基板上に単離され、その形状は原子力顕微鏡で観察が可能であった (**Figure 3**)。



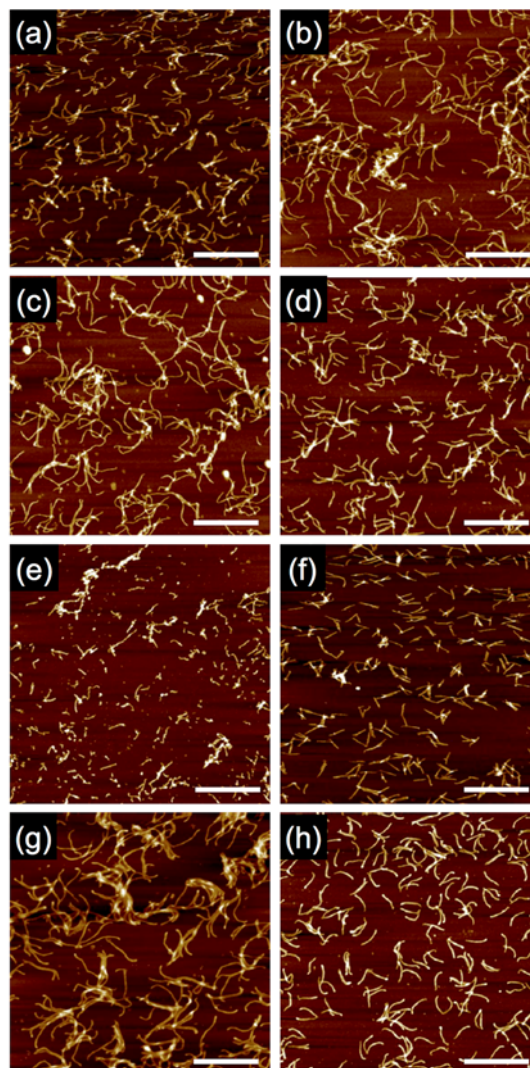
**Figure 2.** (a) Molecular structures of 9,9'-spirobi[9H-fluorene] derivatives. Fluorescent spectra in solid states ( $\lambda_{\text{ex}} = 250$  nm) of (b) SBF (solid), 2Br-SBF (dotted), 4Br-SBF (dashed) and Br<sub>4</sub>-SBF (dashed-dotted) and (c) SBF (black), SBF<sub>2</sub> (gray), and SBF<sub>3</sub> (light gray).

単離されたナノワイヤによる蛍光スペクトルを **Figure 4** に示す。照射前の薄膜状態では、蛍光波長はおおよそ 300 nm から 450 nm であったのに対し、ナノワイヤからの蛍光ではそれらのピークは消失し新たに 280 nm と 460 nm の領域にピークが出現した。これは粒子線によるラジカル生成に次ぐ架橋反応過程において、

フルオレンユニットの崩壊と拡張が同時に進行していることが示唆される。また、それらの発光強度は照射面内密度に強い相関が認められ、ナノワイヤの発光特性を支持する結果であると言える。

これまでの研究成果から、ハロゲン置換体を原料としたナノワイヤ半径の増大が報告されており<sup>[10]</sup>、イオン化と電子捕捉に伴う解離性電子付着反応を経由した高効率安定ラジカル生成がその主たる要因であると考えている。これを踏まえ、**SBF** の水素原子が臭素で置換された化合物に対してナノワイヤ半径の評価を試みた。原子間力顕微鏡の断面形状像から楕円モデルを適用し、平均半径を測定した結果を **Table 1** に示す。**2,7Br<sub>2</sub>-SBF** では予想される傾向にはならなかったが、それを除く化合物に関しては、置換された臭素原子の数に応じて定性的にナノワイヤ半径が増大する結果が得られた。新たな解離性電子付着反応の評価方法として X 線光電子分光法を導入し、照射前後における炭素原子に対する臭素原子の存在比変化を測定した (**Table 2**)。臭素原子 3d 軌道と炭素原子 1s 軌道の強度比を調べたところ、未照射の薄膜状態においては、およそ 1:2.4 の値を示し、置換臭素原子数を反映していることを確かめた。次に、ナノワイヤ試料について同様に測定したところ、**2Br-SBF** では約 50 %、**4Br-SBF** では約 30 %、**2,2'Br<sub>2</sub>-SBF**、**2,7Br<sub>2</sub>-SBF**、**Br<sub>4</sub>-SBF** では約 80 %の減少がみられた。これより、ラジカル反応種生成過程において臭素原子が選択的に解離していることが示唆される。

単離されたナノワイヤの蛍光スペクトルを **Figure 4** に示す。照射前の薄膜状態では、蛍光ピークはおよそ 300 nm から 450 nm の波長領域で出現したのに対し、ナノワイヤからの蛍光ではそれらのピークは消失し新たに 280 nm と 460 nm の領域にピークが出現した。これは粒子線によるラジカル生成に次ぐ架橋反応過程において、フルオレンユニットの崩壊と拡張が同時に進行していることを示唆している。また、それらの発光強度は照射面内密度に強い相関が認められ、ナノワイヤの発光特性を支持する結果であると言える。また、**2Br-SBF** と **4Br-SBF** に対し同様に蛍光測定を行ったところ、照射前薄膜におけるスペクトルでは差異が見られたものの、ナノワイヤ



**Figure 3.** AFM topographic images of nanowires from dropcast films of (a) **SBF**, (b) **2Br-SBF**, (c) **4Br-SBF**, (d) **2,2'Br<sub>2</sub>-SBF**, (e) **2,7Br<sub>2</sub>-SBF**, (f) **Br<sub>4</sub>-SBF**, (g) **SBF<sub>2</sub>**, and (h) **SBF<sub>3</sub>**. The films were irradiated by 350 MeV <sup>129</sup>Xe<sup>26+</sup> particles at a fluence of  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  and developed by toluene at room temperature. Scale bars represent 500 nm.

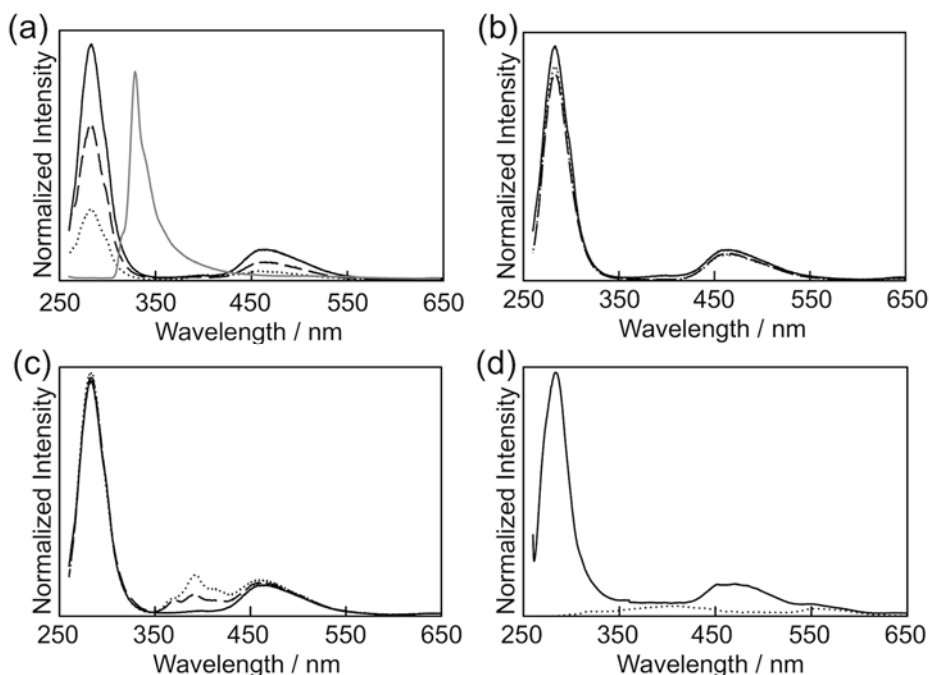
**Table 1.** Averaged radii of nanowires.

|                               | $r / \text{nm}$ |                              | $r / \text{nm}$ |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| <b>SBF</b>                    | $3.93 \pm 0.27$ | <b>2,7Br<sub>2</sub>-SBF</b> | $4.27 \pm 0.25$ |
| <b>2Br-SBF</b>                | $4.47 \pm 0.31$ | <b>Br<sub>4</sub>-SBF</b>    | $4.81 \pm 0.39$ |
| <b>4Br-SBF</b>                | $4.43 \pm 0.33$ | <b>SBF<sub>2</sub></b>       | $4.35 \pm 0.19$ |
| <b>2,2'Br<sub>2</sub>-SBF</b> | $4.56 \pm 0.28$ | <b>SBF<sub>3</sub></b>       | $4.48 \pm 0.32$ |

**Table 2.** Observed signal intensity ratio of (Br 3d)/(C 1s) in X-ray photoelectron spectra for films and nanowires.

|                               | Film | Nanowire |
|-------------------------------|------|----------|
| <b>2Br-SBF</b>                | 0.11 | 0.056    |
| <b>4Br-SBF</b>                | 0.10 | 0.068    |
| <b>2,2'Br<sub>2</sub>-SBF</b> | 0.23 | 0.046    |
| <b>2,7Br<sub>2</sub>-SBF</b>  | 0.24 | 0.042    |
| <b>Br<sub>4</sub>-SBF</b>     | 0.48 | 0.094    |





**Figure 4.** Fluorescence spectra of (a) **SBF** (gray, solid) and nanowires fabricated from **SBF** at the fluence of  $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (black, dotted),  $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (black, dashed), and  $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (black, solid). Fluorescence spectra of nanowires fabricated from (b) **SBF** (solid), **2Br-SBF** (dotted), and **4Br-SBF** (dashed) and (c) **SBF** (solid), **SBF<sub>2</sub>** (dashed), and **SBF<sub>3</sub>** (dotted). Fluorescence spectra of nanowires of **SBF** in cyclohexane (solid) and cyclohexane with a drop of nitrobenzene (dotted).

からの蛍光スペクトルでは、蛍光波長、発光強度ともに単量体のそれとよく一致したスペクトルが得られた (Figure 4b)。これらの結果から **SBF** においても解離性電子付着反応の関与が認められる。

以上のように、STLiP 法により、高効率発光を示す芳香族共役系分子である 9,9'-spirobi[9H-fluorene]誘導体からナノワイヤを形成し、ナノワイヤと原料とが異なる蛍光スペクトルを示すことを見出した。さらに、**SBF** 分子にハロゲン置換基を導入した際のナノワイヤ形成効率への影響を確認し、ナノワイヤが高効率で形成されるような標的分子を選ぶうえでの大きな足掛かりとなったと言える。今後は、解離性電子付着反応について放射線化学収率 (G 値) を踏まえた定量的な議論を進めるとともに、ナノワイヤ光学特性の LET 依存性、相構造に応じたナノワイヤ形成態の観点から追究する予定である。

#### 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. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, S. Tagawa, H. Shibata, M. Sugimoto, K. Jimbo, I. Hashitomi, A. Kohyama, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10164.
- (3) A. Asano, M. Omichi, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, S. Seki, *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17274.
- (4) M. Omichi, H. Marui, K. Takano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Kuwabata, S. Seki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5492.
- (5) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, S. Seki, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3718.
- (6) 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.
- (7) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mat. Lett.* **2015**, *6*, 99.
- (8) A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 14925.
- (9) A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2016**, *29*, 373.
- (10) 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.