課題番号　2016B－C17・2016B－C19
利用区分　成果公開（学術）

高エネルギー単一粒子のイオントラック内固相重合反応を利用した機能性有機ナノワイヤの創成

Development of Functional Organic Nanowires via Solid-State Linear Polymerization of Small Molecules by Ion Beam Irradiation

櫻井　庸明[1)]，堀尾　明史[1,2)]，香山　一登[1)]，大道　正明[3)]，佃　諭志[4)]，杉本　雅樹[5)]，八巻　徹也[5)]，関　修平[1)*]

Tsuneaki SAKURAI, Akifumi HORIO, Masaaki OMICHI, Satoshi TSUKUDA, Masaki SUGIMOTO, Ryo IDESAKI, Masato YOSHIKAWA, Shu SEKI

[1)]京都大学　[2)]大阪大学　[3)]金沢大学　[4)]東北大学　[5)]量研

（概要）

本章では、ハロゲン置換を施した芳香族アミン誘導体を STLiP 法によりナノ構造化した。分子サイズが極めて小さい場合でも、臭素あるいはヨウ素置換した化合物から鮮明なナノワイヤを得ることに成功した。また、単離されたナノワイヤの断面半径を算出することで、ハロゲン置換化合物がそうでない化合物より放射線によって誘起される重合・架橋反応の効率が高いことがわかった。この傾向は高分子材料であるポリスチレン誘導体でも見られており、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・架橋反応が達成できたものと考えられる。

キーワード：

単一粒子ナノ加工法、粒子線固相重合、低分子材料、ナノワイヤ

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[1–5]。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[6–9]。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。

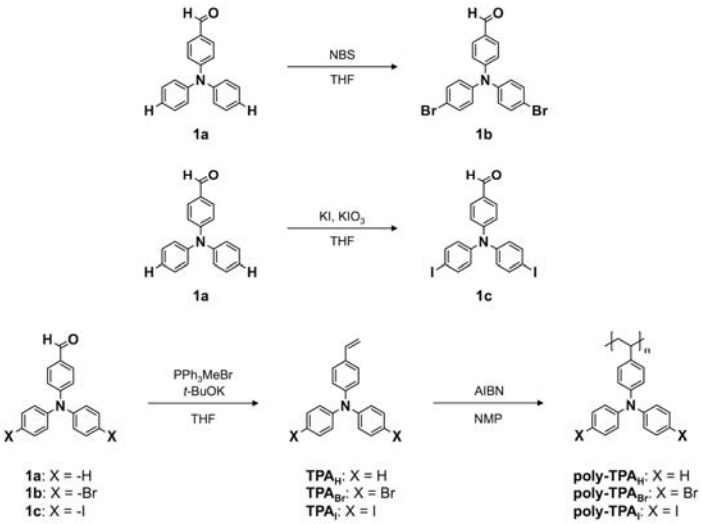
ごく最近、著者らは芳香族アミン誘導体に対して STLiP 法を適用し、ナノ構造化を達成した[8]。これは、低分子化合物である芳香族アミン誘導体が粒子線照射に伴い効率よくラジカル種を生成し、それに続く重合・架橋反応を引き起こすことが可能であったからである。それでは、どのような分子構造を持つと粒子線に対するラジカル生成反応効率が高くなるのだろうか。含ハロゲン化合物の解離性電子付着は中性ラジカル種を生成する最も効率の良い反応のひとつであることが知られており[10–14]、その G 値は~1 程度になる[15]。これは他の放射線誘起反応による中性ラジカル生成の G 値よりも大きい。炭素-ハロゲン結合の結合エネルギーは分子に電子供与性基あるいは求引性基を導入することにより調節が可能である[16]。しかし、解離性電子付着反応の G 値を決定するのは初期の電子捕捉過程と炭素-ハロゲン結合部の電子密度の両方であるので、STLiP を達成するためには単に分子をハロゲン置換すれば良いわけではなくハロゲン置換分子の正しい分子設計が不可欠である。本研究課題では、ハロゲン置換を施した芳香族アミン誘導体を STLiP 法によりナノ構造化した。その結果、分子サイズが極めて小さい場合でも、臭素あるいはヨウ素置換した化合物から鮮明なナノ

ワイヤを得ることが可能であることを見出した。また、単離されたナノワイヤの断面半径を算出することで、ハロゲン置換化合物がそうでない化合物より放射線によって誘起される重合・架橋反応の効率が高いことがわかった。この傾向は高分子材料であるポリスチレン誘導体でも見られており、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・架橋反応が達成できたものと考えられる[17]。

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はハロゲン化されたトリフェニルアミンを基礎骨格とする低分子・高分子材料とし、**Scheme 1** により有機合成的手法で調製した。**Figure 1** に示した化合物群がメインのターゲットである。



Scheme 1. Synthesis of vinyl-substituted triphenylamines and corresponding polymers.

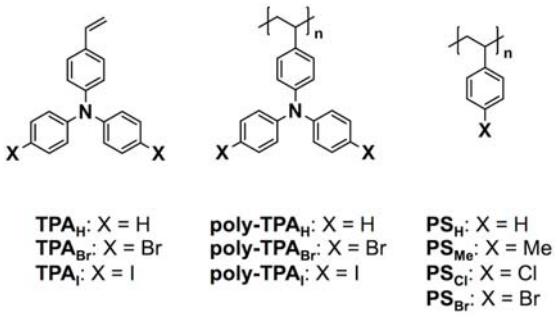


Figure 1. Chemical structures of triphenylamine and polystyrene derivatives used in this study.

・ナノ構造化の手順

SPNT 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 2**）。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

一般に、購入してすぐの基板表面は清浄であるが、梱包を解いた場合、大気中に浮遊する有機物

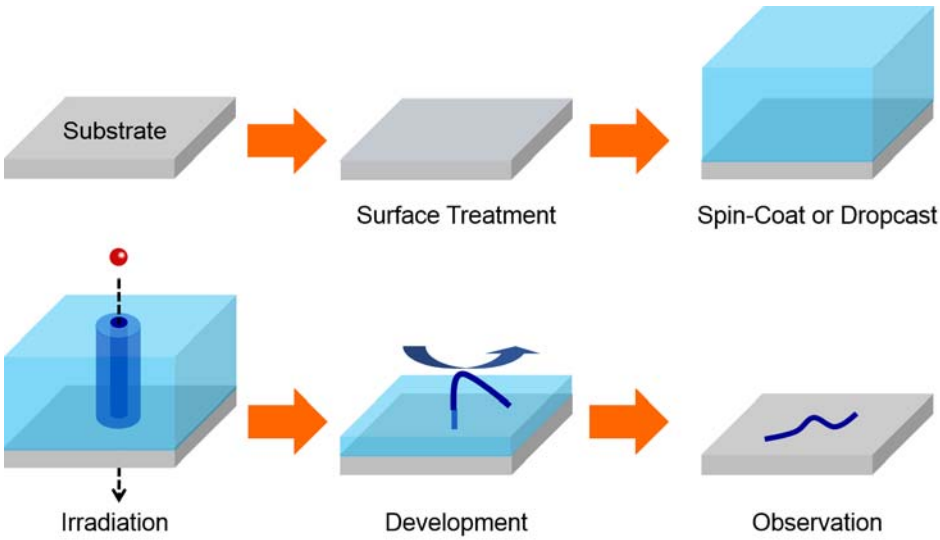


Figure 2. Scheme illustrations of fabrication process of nanowires by SPNT

やゴミが吸着するため、基板上への薄膜形成前にこれらを除去する必要がある。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_3 処理装置を用いて表面処理を 15 分間行った。

②成膜

SPNT 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、ターゲット材料のトルエン溶液もしくはテトラヒドロフラン溶液を調製し、使用した。

③照射

イオン照射実験では、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロン (TIARA) を用い、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, 490 MeV $^{192}Os^{30+}$、である。TIARA での照射においては 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 (< 1×10^{-4} Pa)、ビーム径約 1 cm でスキャンサイズ 10 × 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 1.0×10^{8}–1.0×10^{11} ions 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現像

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、Seiko Instruments Inc.の SPI-4000 もしくは 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

以前の検討により、トリフェニルアミン骨格を持つ化合物は、粒子線照射による固相重合反応と、有機溶媒による現像により、基板上に均一な径のナノワイヤを与えることを見出した。しかし同時に、トリフェニルアミン分子そのものはナノワイヤを与えないこともわかっており、これは有機溶媒に対して不溶化するほど重合反応が進まなかったためだと考えられる。重合反応の効率を高めるために、ハロゲン置換を施したトリフェニルアミン誘導体の解離性電子付着（Dissociative Electron Attachment, DEA）によって引き起こされるラジカル開始反応に注目した。そこで **poly-TPA$_H$**、**poly-TPA$_{Br}$**、**poly-TPA$_I$** を対象分子として設計・合成した（**Figure 1**）。分子設計指針として、トリフェニルアミン骨格そのものだと成膜性がよくないと考え、ビニル基のラジカル重合反応によりポリマー化し、溶解性、アモルファス性を持たせた。これら 3 種類のポリマーを THF に溶解させ、ドロップキャスト法によりシリコンまたは石英基板上に薄膜を作成し、490 MeV $^{192}Os^{30+}$（LET ~ 12000–16000 eV nm^{-1}）を照射後、トルエン、または THF で現像し、AFM で観察した所、**Figure 3** に

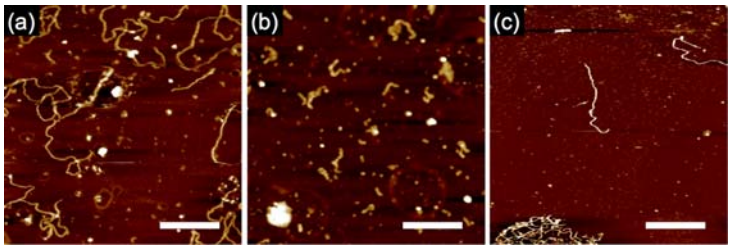


Figure 3. AFM topographic images of nanowires from dropcast films of (a) **poly-TPA$_H$**, (b) **poly-TPA$_{Br}$**, and (c) **poly-TPA$_I$**. The film thickness is 800, 500, and ca. 800 nm for **poly-TPA$_H$**, **poly-TPA$_{Br}$**, and **poly-TPA$_I$**, respectively. The films were irradiated with 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ particles at the fluence of 1.0×10^{9} for (a) and (c) and 1.0×10^{8} ions cm^{-2} for (b), and then developed with toluene for **3a** and THF for **3b** and **3c**. Scale bars indicate 500 nm.

示すようなナノワイヤが単離された。しかし、**poly-TPA$_{Br}$** から得られたナノワイヤは大部分が断片化していた。これは粒子線照射部位（架橋した部分）と未照射部分（元のポリマーそのもの）との間で現像溶媒に対する溶解性の差があまりつかなかったためだと考えられる。特にハロゲン化した **poly-TPA$_{Br}$** と **poly-TPA$_{I}$** は溶解性に乏しかった。

トリフェニルアミンポリマーを合成する過程で中間体として得られる **TPA$_{H}$**、**TPA$_{Br}$**、**TPA$_{I}$** が予想以上に溶解性が大きく、結晶性も低いことが分かった。そこで、基板上にこれらの薄膜を形成後、490 MeV $^{192}Os^{30+}$照射とシクロヘキサンによる現像を行った。その結果、トリフェニルアミンそのものとあまり分子サイズが変わらない **TPA$_{H}$** を含む全ての化合物からナノワイヤが単離された（**Figure 4**）。特に、**TPA$_{Br}$**、**TPA$_{I}$** からは、断片化がない、太く剛直なナノワイヤが単離された（**Figure 4**）。**TPA$_{H}$**、**TPA$_{Br}$**、**TPA$_{I}$** から得られたナノワイヤの平均半径はそれぞれ 6.8、9.3、9.4 nm となった。これら 3 つの低分子化合物の粒子線に対する反応効率を調べるために、重合反応の放射線化学収量 G 値を算出した所、**TPA$_{H}$**、**TPA$_{Br}$**、**TPA$_{I}$** でそれぞれ 70、104、99 と非常に高い値となった。この高い G 値は、効率の良いラジカル生成とそれに続く重合反応によるものと考えられる。これら G 値から、ハロゲン置換誘導体が粒子線照射に対してより高い反応効率を持ち、結果としてより太く、剛直なナノワイヤを与えたと結論付けることができる。しかし、**TPA$_{H}$**、**TPA$_{Br}$**、**TPA$_{I}$** が持つビニル基が高い反応効率に起因していると考えることもできる。実際、前駆体である化合物 **1a** と **1c** に対しても同様の実験を行った所ビニル基を持つ誘導体のように太く、剛直なナノワイヤは与えない（**Figure 5**）。しかし同時にハロゲン置換効果も顕著で、ヨード体である化合物 **1c** からはナノワイヤが得られたのに対し、無置換体である **1a** からは得られなかった。poly-TPA 誘導体から断片化がなく、剛直なナノワイヤが得られなかったのは事実であるが、これらのナノワイヤの断面半径、G 値をみると、ハロゲン効果による高効率ラジカル生成が見て取れる。

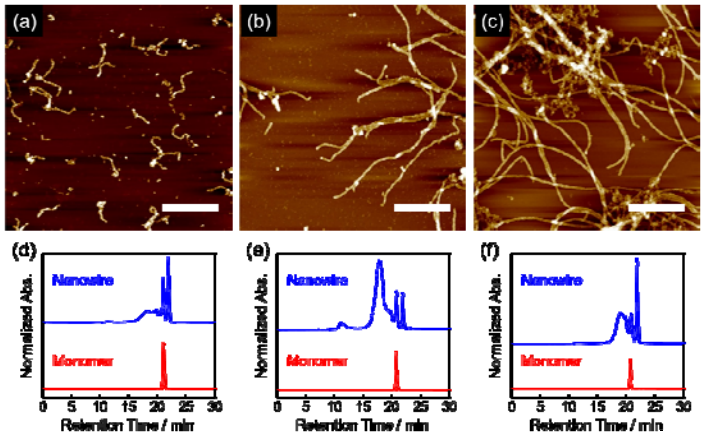


Figure 4. (a–c) AFM topographic images of nanowires from dropcast films of (a) **TPA$_{H}$**, (b) **TPA$_{Br}$** and (c) **TPA$_{I}$**. The film thickness is 4.0, 2.5, and 4.0 μm for **TPA$_{H}$**, **TPA$_{Br}$**, and **TPA$_{I}$**, respectively. The films were irradiated with 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ particles at the fluence of 1.0×10^{9} ions cm^{-2} and developed with cyclohexane. Scale bars indicate 500 nm. (d–f) Analytical SEC profiles of monomers (red) and soluble fractions of their nanowires (blue) in THF for (d) **TPA$_{H}$**, (e) **TPA$_{Br}$** and (f) **TPA$_{I}$**. The formation of nanowires was confirmed by AFM after irradiation with 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ at a fluence of 1.0×10^{11} ions cm^{-2} and subsequent development of the dropcast films of each compound. Then, nanowires on a Si substrate was immersed and sonicated in THF. The resulting THF solution was injected into an analytical SEC system using THF as an eluent. Retention time was monitored by UV light at 310 nm.

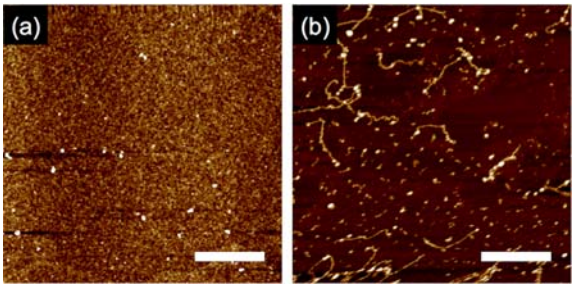


Figure 5. AFM topographic images of nanowires from dropcast films of triphenylamine derivatives (a) **1a** and (b) **1c**. The film thickness is 3.0 μm for **1a** and 1.4 μm for **1c**. The films were irradiated with 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ at the fluence of 1.0×10^{9} ions cm^{-2} and developed with cyclohexane. Scale bars indicate 500 nm.

ハロゲン効果が他の基質でも見られるかを調べるために、ポリスチレン誘導体 **PS$_{H}$**、**PS$_{Me}$**、**PS$_{Cl}$**、**PS$_{Br}$** に対しても STLiP を用いたナノ構造化形成実験を行った。490 MeV $^{192}Os^{30+}$照射後、トルエンによる現像により、**Figure 6a–d** に示すようなナノワイヤが単離された。これらのナノワイヤの断面半径を解析すると、やはりハロゲン体（**PS$_{Cl}$**、**PS$_{Br}$**）の方がそうでないもの（**PS$_{H}$**、**PS$_{Me}$**）と比べて太くなっていた。現像溶媒

をシクロヘキサンやTHFに変更した際もこの傾向が見られた。**Figure 6e–h** は 150 MeV $^{107}Ag^{11+}$（LET ~ 8000–9000 eV nm^{-1}）を照射した際の結果であるが、**PS$_H$** から得られたナノワイヤが大きく断片化しているのに対し、**PS$_{Cl}$**、**PS$_{Br}$** から得られたナノワイヤは比較的太いものとなっている。

芳香環のハロゲン化によって、粒子線により誘起される重合反応の効率が高くなるのはなぜかに関して、支配的な反応と思われるものを **Scheme 2** に示した。粒子線を照射すると、ハロゲン置換体もそうでない材料も電子励起され中性ラジカル種を生成する。また同時に、イオン化によりラジカルカチオンと電子も生成するが、この電子は中性のモノマーに捕捉され、最終的に中性ラジカルを生成する（解離性電子付着）。その結果、ハロゲン置換誘導体のほうが、反応種である中性ラジカルをより高い効率で生成するのだ。実際、イオン化エネルギーの大きさは Ph-I < Ph-Br < Ph-Cl < Ph-F < Ph-H の順になることが過去に報告されている[18]。さらに、解離性電子付着は Br、Cl に比べて I でより優先的に起こることがわかっている[19]。本実験結果からはハロゲン体間での明確な反応性の違いまでは見ることができなかったが、解離性電子付着が粒子線による高効率ラジカル生成に寄与していることは信頼に足ると考えられる。

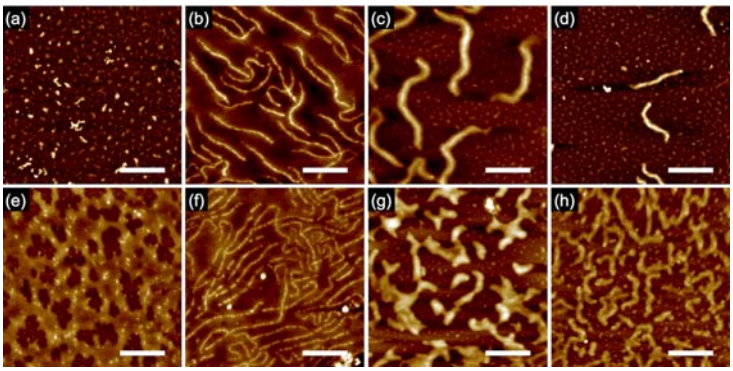
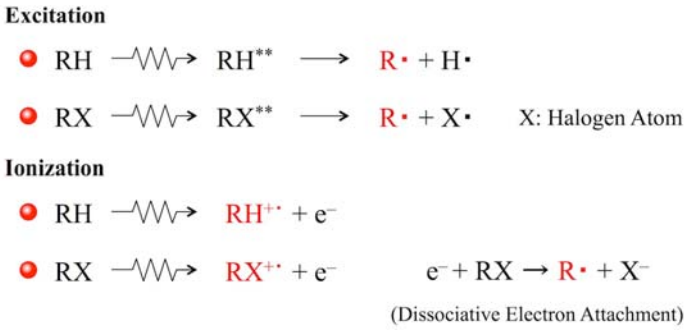


Figure 6. AFM topographic images of nanowires from dropcast films of (a,e) **PS$_H$**, (b,f) **PS$_{Me}$**, (c,g) **PS$_{Cl}$**, and (d,h) **PS$_{Br}$**. The film thickness is 3.0, 1.0, 1.0, 0.75, 0.40, 0.70, 0.50, and 0.65 μm for (a–h), respectively. The films were irradiated with (a–d) 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ and (e–h) 150 MeV $^{107}Ag^{11+}$ particles at the fluence of 1.0 × 10^9 and 1.0 × 10^8 ions cm^{-2} for (a, b and e–h) and (c, d), respectively, and developed with toluene. Scale bars indicate 500 nm.



Scheme 2. Possible chemical reactions induced by irradiation of heavy ions. The electrons generated by the ionization of RX species can undergo the dissociative electron attachment reaction, giving R• radicals.

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, A*CS 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) Academic Press, “Electron-molecule interactions and their applications” **1984**, L. G. Christophorou, Tennessee,

USA.
(11) S. Nakagawa, *J. Mass Spectrum. Soc. Jpn.* **2002**, 50, 286.
(12) W. Barszczewska, J. Kocisek, J. Skalny, V. Matejcik, S. Matejcik, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2008**, *277*, 103.
(13) A. Modelli, D. Jones, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7795.
(14) N. Kim, T. Sohn, S. H. Lee, D. Nandi, S. K. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16503.
(15) CRC Press, "Handbook of radiation chemistry" **1991**, Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa, Boca Raton, USA.
(16) S. J. Blanksby, G. B. Ellision, *Acc. Chem. Res.* **2003**.*36*, 255.
(17) 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.* **2017**, *in press.* (DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.02.052)
(18) J. K. Olthoff, J. A. Tossell, J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5627.
(19) N. Kim, T. Sohn, S. H. Lee, D. Nandiya, S. K. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16503.

課題番号　2016B－C17・2016B－C19
利用区分　成果公開（学術）

＜施設共用制度に関するアンケート調査＞

この調査は施設共用制度にて高崎研照射施設をご利用いただいた皆様に施設の利用に関する質問にご回答いただき、今後の本制度におけるユーザー支援内容の検討材料とさせていただくことを目的として実施するものです。ご回答いただいた内容につきましては、個々の回答者が特定されないよう十分に配慮したうえでデータの集計・分析を行い、今後の運営に役立たせていただきます。

【1】今後の施設利用に関するご希望について

実施報告書と年報と 2 回書くのは非常に時間を奪われるため、外部の投稿論文等に成果発表をする者については、年報を免除する等の措置があると有り難い。

【2】ユーザーズオフィスの対応を含めた実験課題申請等の申請手続きについて

申請時の書類に加えて、実験計画書書類のボリュームが多いため、なるべく必要書類を減らして簡便にしていただけると有り難い。

【3】ユーザーサポートについて、又は必要と考えられることについて

【4】施設利用に係る感想・改善を希望することについて

高崎研シンポジウムや年報を義務にしないで欲しい。その労力をセーブし、外部発表（学術論文）の作成に時間を割けると考えられ、そのほうが国際的には価値があるものとなると考える。

【5】その他

＜アンケートにご協力いただきありがとうございました。＞

課題番号　2016B－C17・2016B－C19
利用区分　成果公開（学術）

＜施設共用制度に関するアンケート調査＞

この調査は施設共用制度にて高崎研照射施設をご利用いただいた皆様に施設の利用に関する質問にご回答いただき、今後の本制度におけるユーザー支援内容の検討材料とさせていただくことを目的として実施するものです。ご回答いただいた内容につきましては、個々の回答者が特定されないよう十分に配慮したうえでデータの集計・分析を行い、今後の運営に役立たせていただきます。

【1】今後の施設利用に関するご希望について

実施報告書と年報と 2 回書くのは非常に時間を奪われるため、外部の投稿論文等に成果発表をする者については、年報を免除する等の措置があると有り難い。

【2】ユーザーズオフィスの対応を含めた実験課題申請等の申請手続きについて

申請時の書類に加えて、実験計画書書類のボリュームが多いため、なるべく必要書類を減らして簡便にしていただけると有り難い。

【3】ユーザーサポートについて、又は必要と考えられることについて

【4】施設利用に係る感想・改善を希望することについて

高崎研シンポジウムや年報を義務にしないで欲しい。その労力をセーブし、外部発表（学術論文）の作成に時間を割けると考えられ、そのほうが国際的には価値があるものとなると考える。

【5】その他

＜アンケートにご協力いただきありがとうございました。＞