

氏名	櫻井 庸明
所属機関	京都大学大学院工学研究科
研究題目	有機エレクトロニクス素材に用いる機能性超微細ナノ材料・表面の開拓

### 1. 研究の目的

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。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。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。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  $\pi$  共役系物質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。

### 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

#### 【実験方法】

**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ピ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 法において、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(図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、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 × 10<sup>-4</sup> 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<sup>9</sup> - 5.0 × 10<sup>11</sup> ions cm<sup>-2</sup> 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. JSM-7001F 型の走査型電子顕微鏡で観察した。

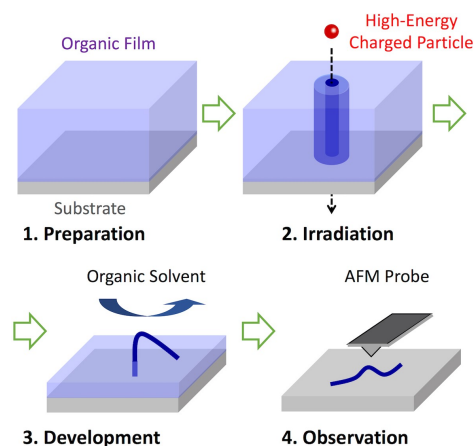


図1. STLiP 法によるナノ加工法の手順と得られるナノ構造体観察の模式図。

## 2. 研究の内容(続き)

### 【実験結果】

用いた SBF 誘導体の化学構造式を図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、図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ォ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。SBF とその誘導体に対して 350 MeV Xe 粒子線を用いた STLiP 法の適用によりナノワイヤ形成を行ったところ、全ての化合物から鮮明なナノワイヤが基板上に単離され、AFM 像から形成されたナノワイヤの長さや面密度がそれぞれ、作製した薄膜の膜厚と照射フルエンスによく一致していることが確認できた(図3)。

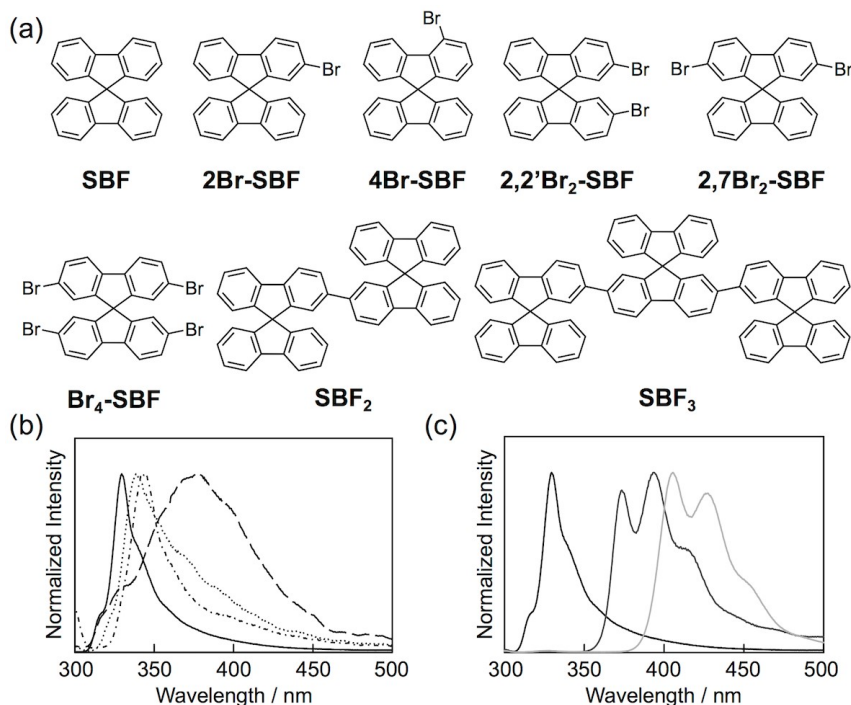


図2. (a) ハロゲン置換スピロビフルオレン誘導体およびその多量体の化学構造. (b) SBF (実線), 2Br-SBF (点線), 4Br-SBF (破線), Br<sub>4</sub>-SBF (破点線) および (c) SBF (黒), SBF<sub>2</sub> (灰), and SBF<sub>3</sub> (薄灰)の固体状態における蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$ ) .

臭素原子の置換数によってナノワイヤの剛直性と太さに違いが見られることから、AFM 像の断面形状から楕円モデルの適用によりナノワイヤ径  $r_{NW}$  を算出した。その結果、 $r(\text{SBF}) < r(2\text{Br-SBF}) < r(2,2'\text{-Br}_2\text{-SBF}) < r(\text{Br}_4\text{-SBF})$  となり、置換される臭素原子の数とナノワイヤ径に相関がみられた(表1)。さらに、粒子線飛跡のコア半径  $r_c$  をプラズマ振動モデルによって求め、ペナンプラ半径  $r_p$  を過去の文献に従い見積もった(表1)。これらの値を元に、ナノワイヤ表面における粒子線から与えられたエネルギーの空間密度の値を下記の式(1)により求めた。LET(線エネルギー付与)の値については、ターゲット試料の化学組成および密度、照射イオン種とそのエネルギーを元に、SRIM 2008 コードを用いたモンテカルロシミュレーションにより求めた。

$$\rho_p(r_{NW}) = \frac{LET}{2\pi r_{NW}^2 \left\{ 1 + 2 \cdot \ln\left(\frac{r_p}{r_c}\right) \right\}} \quad (1)$$

それぞれの SBF 誘導体の単結晶構造から単位体積を推定することで、このエネルギー密度を分子1個あたりが得るエネルギー  $E_{\text{molecule}}$  へと変換し、ナノワイヤ最表面では内側にいる SBF 分子三つのうち最低一つと共有結合を形成している、という仮定のもとで G 値(100 eV あたりの結合形成反応効率)を概算すると、表1のようになり、SBF 単量体ではおよそ 8~9 という値を得た。ナノワイヤ系は Br 化された SBF 誘導体の方が大きいことから、動径方向のある  $r$  の距離における G 値は Br 置換体のほうが大きいとも言える。以上のように、低分子重合によるナノ加工法である STLiP 法における不溶化の閾値(~ナノワイヤ表面)における G 値を初めて推定することができた。

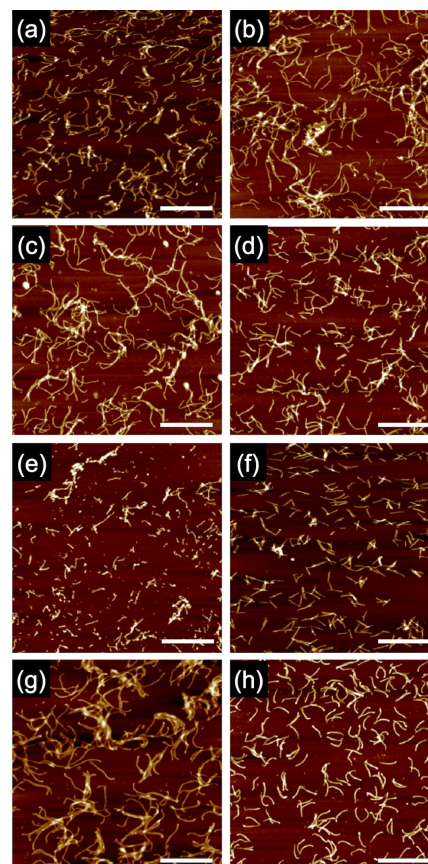


図3. (a) SBF, (b) 2Br-SBF, (c) 4Br-SBF, (d) 2,2'-Br<sub>2</sub>-SBF, (e) 2,7Br<sub>2</sub>-SBF, (f) Br<sub>4</sub>-SBF, (g) SBF<sub>2</sub>, (h) SBF<sub>3</sub>の薄膜に対し面内密度  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ での 350 MeV  $^{129}\text{Xe}^{26+}$  垂直照射を行い、その後トルエンによる現像操作を行った後の原子間力顕微鏡像. AFM 像中のスケールバーは 500 nm である.

## 2. 研究の内容(続き)

結合エネルギーが相対的に小さな C-Br 結合の優先的な開裂を経たラジカル活性種生成および解離性電子付着反応を介したラジカル活性種/臭素イオン生成が効率良く起こっており、ナノワイヤ形成効率の向上に寄与していることが示唆される。この議論に関連し、光電子分光法 (XPS) による評価を実施した。C 1s 軌道と Br 3d 軌道に着目し、その強度比較からナノワイヤ形成前後の臭素原子の存在量変化を追跡した結果、2Br-SBF ではおよそ 50 % に減少した一方、2,2Br<sub>2</sub>-SBF と Br<sub>4</sub>-SBF ではおよそ 20 % にまで減少したことから (表 2)、置換基の多い化合物でより多くの臭素原子が解離していると言える。このことから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支持された。

次に単離されたナノワイヤに対して蛍光スペクトル測定を行った (図 4)。照射前の薄膜状態ではおよそ 340 nm 付近に蛍光を示したのに対し、ナノワイヤからの蛍光ではその発光帯は消失し新たに 280 nm と 460 nm 付近に発光帯が出現した。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と強い相関が認められ、ナノワイヤからの発光を支持する結果であると言える。これらの蛍光は、微量のニトロベンゼンのような強いアクセプター分子の存在下において消失し、洗浄により再び蛍光を示す可逆性が確認された (図 4)。このことから、再現性と非常に大きな表面積に起因する高感度を両立したセンシング機能を有していると考えられる。

ナノ構造体において導電性の発現が期待されることから、FP-TRMC 法により電気伝導度の測定を行い、蛍光測定と同様にニトロベンゼン存在下での変化を評価した。その結果、ニトロベンゼンが飽和蒸気圧下では電気伝導度がおよそ 2.5 倍まで上昇し、SBF ナノワイヤがドナー分子、ニトロベンゼンがアクセプター分子として光誘起電荷キャリア生成が促進されたことが示唆される。以上より、共役分子が形成されたナノワイヤは、蛍光と併せて電気伝導度によるセンシングも可能な材料であり、幅広い検出範囲を持った非接触定量分析や生体イメージングとしての応用が期待される。

表 1. イオンの飛跡内に与える線エネルギー付与 LET と得られたナノワイヤの半径  $r$ 、ナノワイヤ最表面での付与エネルギー密度  $\rho_s$ 、一分子あたりに付与されたエネルギー  $E_{\text{molecule}}$ 、最表面での反応効率  $G$  値の概算結果。

	LET / eV nm <sup>-1</sup>	$r$ / nm	$\rho_s$ / eV nm <sup>-3</sup>	$E_{\text{molecule}}$ / eV	$G$ value / (100 eV) <sup>-1</sup>
SBF	11500	3.93	1.25	3.86	8.6
2Br-SBF	12000	4.47	1.48	3.42	9.7
2,2'Br <sub>2</sub> -SBF	12000	4.56	1.63	3.57	9.3
Br <sub>4</sub> -SBF	12000	4.81	1.84	3.72	9.0
SBF <sub>2</sub>	12000	4.35	1.34	6.14	5.4
SBF <sub>3</sub>	11000	4.48	1.24	8.58	3.9

表 2. XPS 測定により観測された (Br 3d)/(C 1s) 信号強度比。初期の薄膜と照射・現像により単離されたナノワイヤ膜とを試料とした。

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

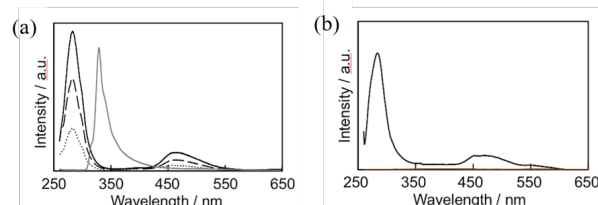


図 4. (a) SBF 薄膜 (灰色, 実線) および面内照射密度  $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 点線)、 $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 破線)、 $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 実線) での 350 MeV  $^{129}\text{Xe}^{26+}$  垂直照射とトルエン現像により得られたナノワイヤを試料とした蛍光スペクトル。(b) SBF ナノワイヤのシクロヘキサン溶媒中 (黒色) およびニトロベンゼンの 2 mM シクロヘキサン溶液中 (茶色) での蛍光スペクトル。

### 3. 研究の結論、今後の課題

以上のように、一つの高エネルギー粒子を反応場とし、有機低分子化合物を原料に用いて最小単位のナノ加工を行う STLiP 法により、芳香族アミンおよび 9,9'-spirobi[9H-fluorene] (SBF) 誘導体からナノワイヤを形成した。特に、芳香族へのハロゲン置換を行った誘導体を原料として用いることにより、ナノワイヤ形成効率が向上することの発見から、その反応効率である放射線化学収率 ( $G$  値) を概算することに成功し、XPS 測定により C-Br 結合が C-H 結合よりも優先開裂していることを実験的に捉えた。すなわち、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指針を開拓できた。

今後、反応効率の高い原料を用いたナノ加工により剛直なナノワイヤを得ることを目指し、基板上に直立する有機ナノワイヤの実現とその応用を目指す。これについては既に関験を進めており、直立する系を実現してきた段階であるが、論文未発表であるため、詳細は今後発表する予定である。直立ナノワイヤの長所として、ナノワイヤ同士の積層を防ぐことにより、巨大な比表面積を真に活かせるシステムが構築できる。



#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

有機ナノワイヤを用いて微量化学物質の検出が可能であることを示した。これは将来的に、表面での高感度センシング素子や微量有害物質検出素子として利用される可能性を備えている。

垂直配向したナノワイヤを表面に形成させることで、撥水表面を構築できることを実証した。

##### 4. 2. 学術的価値

有機ナノワイヤを粒子線の飛跡内固相重合法によって作成するために必要な原料の化学構造の指針を得ることができた。弱い化学結合部位が優先して切断され、化学反応を高効率に引き起こすことが実証され、今後の原料有機化合物の設計指針を明確なものにすることができた。

有機化合物を基盤とした垂直配向ナノワイヤを実現する方法論を提案し、物質の化学構造ではなくナノ構造に由来する撥水性を示すことを実証した。機能性表面構築のための新しいナノ構造形成手法を開発した。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

Sakaguchi, S., **Sakurai, T.\***, Ma, J., Sugimoto, M., Yamaki, T., Chiba, A., Saito, Y., S. Seki\*

Conjugated Nanowire Sensors via High-Energy Single-Particle-Induced Linear Polymerization of 9,9'-Spiro[9H-fluorene] Derivatives.

*J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122(36), 8614–8623. (American Chemical Society)

<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06310>

***Selected as Supplementary Cover***

他、直立ナノワイヤに関する学術論文を今後、発表する予定である。