

# 高エネルギー単一粒子ナノ加工法を用いた 機能性ナノワイヤの創成

京都大学 工学研究科 分子工学専攻  
助教 櫻井 庸明  
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016216)

キーワード：イオンビーム、ナノ加工法、有機ナノワイヤ

## 1. 研究の目的と背景

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)9)</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、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<sup>8)</sup>。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<sup>10)14)</sup>、その  $G$  値は  $\sim 1$  程度になる<sup>15)</sup>。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<sup>16)</sup>。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およびスピロビフルオレン (SBF) 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。特に、SBF 誘導体について、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 (XPS) 測定を実施することにより、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。すなわち、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。

## 2. 実験方法

### 2.1 対象有機化合物の準備

高エネルギー粒子線照射によるナノ加工を行う第一の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、有機合成的手法で調製した。図 1 に示した化合物群がメインのターゲットである。第二の試料として図 2 に示したスピロビフルオレン誘導体を東京化成工業より購入し、そのまま用いた。

### 2.2 STLiP 法の手順

①基板洗浄、②成膜、③照射、④現像、⑤観察の順で行う (図 3)。適当なサイズの石英・シリコン基板をイソブ

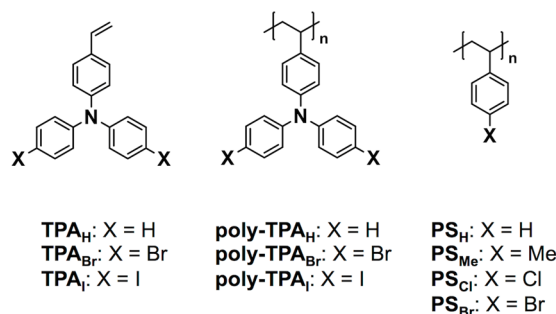


図 1. ハロゲン置換芳香族アミン類およびハロゲン置換ポリスチレン誘導体の化学構造。

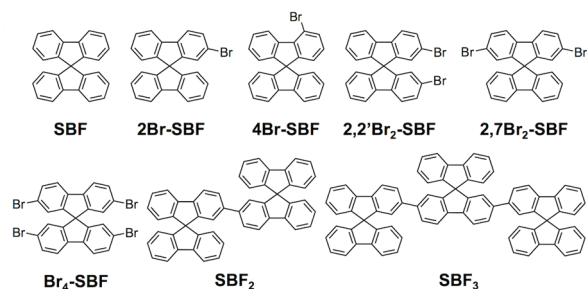


図2. ハロゲン置換スピロビフルオレン誘導体およびその多量体の化学構造。

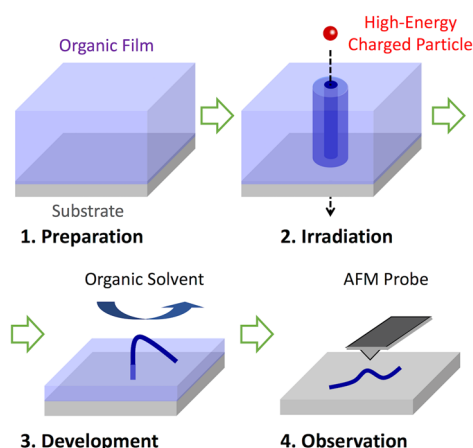


図3. STLIP法によるナノ加工の手順と得られるナノ構造体観察の模式図。

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。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、トルエン、あるいはテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、使用した。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 490 MeV <sup>192</sup>Os<sup>30+</sup>あるいは 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。

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

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。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. 実験結果

#### 3・1 芳香族アミン類を対象としたナノ加工

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、有機溶媒による現象により、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<sub>H</sub>**、**poly-TPA<sub>Br</sub>**、**poly-TPA<sub>I</sub>** を対象分子として設計・合成した (図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 <sup>192</sup>Os<sup>30+</sup> (LET ~ 12000–16000 eV nm<sup>-1</sup>) を照射後、トルエン、または THF で現像し、AFM で観察した所、図4に示すようなナノワイヤが単離された。しかし、**poly-TPA<sub>Br</sub>** 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<sub>Br</sub>** と **poly-TPA<sub>I</sub>** は溶解性に乏しかった。

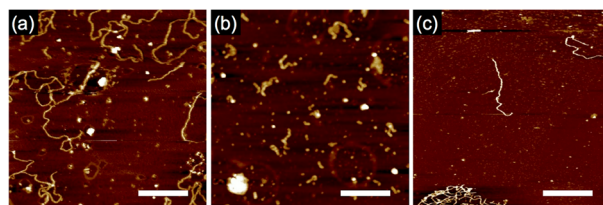


図4. (a) **poly-TPA<sub>H</sub>**, (b) **poly-TPA<sub>Br</sub>**, (c) **poly-TPA<sub>I</sub>** の薄膜に対し面内密度 1.0 × 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> (a と c) および 1.0 × 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> (b) での 490 MeV <sup>192</sup>Os<sup>30+</sup> 垂直照射を行い、その後にトルエン (a) あるいは THF (b と c) による現像操作を行った後の原子間力顕微鏡像。初期膜厚は **poly-TPA<sub>H</sub>**、**poly-TPA<sub>Br</sub>**、**poly-TPA<sub>I</sub>** それぞれ 800, 500 および 800 nm であった。AFM 像中のスケールバーは 500 nm である。

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<sub>H</sub>**、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** 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 <sup>192</sup>Os<sup>30+</sup> 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<sub>H</sub>** を含む全ての化合物からナノワイヤが単離された (図 5)。特に、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** 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。**TPA<sub>H</sub>**、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** 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。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<sub>H</sub>**、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** が持つビニル基が高い反応効率に起因しているとも考えることもできる。実際、前駆体でありビニル基がアルデヒド基に置換された化合物について同様の実験を行ったところ、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かった。しかし同時に、ハロゲン置換効果が顕著であり、二個所がヨウ素基で置換された誘導体からはナノワイヤが得られたのに対し、無置換体 (水素置換) からは得られなかった。これらのナノワイヤの断面半径をみると、ハロゲン効果による高効率ラジカル生成が見て取れる。

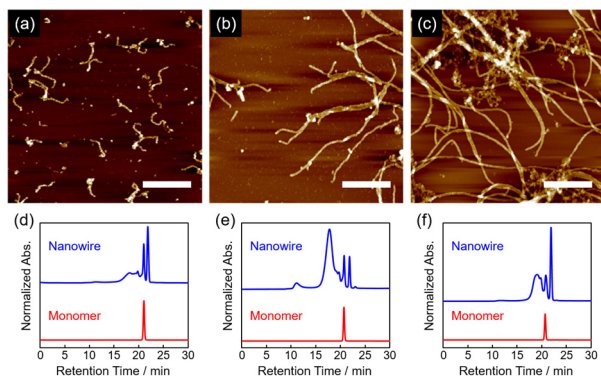


図 5. (a) **TPA<sub>H</sub>**, (b) **TPA<sub>Br</sub>**, (c) **TPA<sub>I</sub>** の薄膜に対し面内密度  $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  での 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  垂直照射を行い、その後にシクロヘキサンによる現像操作を行った後の原子間力顕微鏡像。初期膜厚は **TPA<sub>H</sub>**、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** それぞれ 4.0、2.5 および 4.0  $\mu\text{m}$  であった。AFM 像中のスケールバーは 500 nm である。(d) **TPA<sub>H</sub>**, (e) **TPA<sub>Br</sub>**, (f) **TPA<sub>I</sub>** に対するモノマー (赤) およびナノワイヤ溶出物 (青) のサイズ排除クロマトグラフィー測定結果。ナノワイヤは面内照射密度  $1.0 \times 10^{11} \text{ ions cm}^{-2}$  での 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  垂直照射を行った後にシクロヘキサンで現像することで確認した。その後、単離されたシリコン基板上のナノワイヤを THF に浸漬し超音波洗浄で抽出し、その THF 溶液を SEC で分析した。溶出時間は 310 nm の紫外光により検出した。

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<sub>H</sub>**、**PS<sub>Me</sub>**、**PS<sub>Cl</sub>**、**PS<sub>Br</sub>** 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  $^{192}\text{Os}^{30+}$  照射後、トルエンによる現像により、図 6 a-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、やはりハロゲン置換体 (**PS<sub>Cl</sub>**、**PS<sub>Br</sub>**) の方がそうでないもの (**PS<sub>H</sub>**、**PS<sub>Me</sub>**) と比べて太くなっていった。現像溶媒をシクロヘキサンや THF に変更した際も

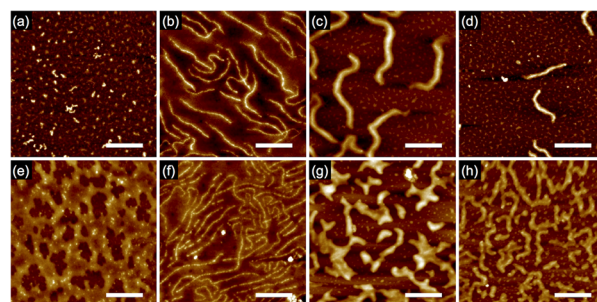
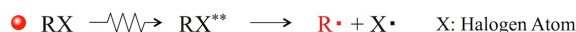
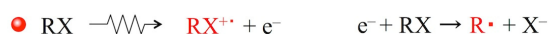
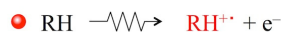


図 6. (a,e) **PS<sub>H</sub>**, (b,f) **PS<sub>Me</sub>**, (c,g) **PS<sub>Cl</sub>**, (d,h) **PS<sub>Br</sub>** の薄膜に対し(a-d) 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  (e-h) 150 MeV  $^{107}\text{Ag}^{11+}$  の垂直照射を行い、その後にトルエンによる現像操作を行った後の原子間力顕微鏡像。初期膜厚は a-h に対しそれぞれ、3.0、1.0、1.0、0.75、0.40、0.70、0.50、および 0.65  $\mu\text{m}$  であった。面内照射密度は  $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (a, b, e-h) および  $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (c,d) であった。AFM 像中のスケールバーは 500 nm である。

#### Excitation



#### Ionization



(Dissociative Electron Attachment)

図 7. 考え得る重粒子線により誘起される化学反応様式。RX 種のイオン化で生じる二次電子は、解離性電子付着反応を起こし、中性ラジカルを与えると考えられる。

この傾向が見られた。Figure 6e-h は 150 MeV  $^{107}\text{Ag}^{11+}$  (LET  $\sim 8000\text{--}9000 \text{ eV nm}^{-1}$ ) を照射した際の結果であるが、**PS<sub>H</sub>** 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<sub>Cl</sub>**、**PS<sub>Br</sub>** 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が粒子線により誘起される重合反応の効率の向上を引き起こす理由について、支配的な反応と思われるものを図 7 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。実際、イオン化エネルギーの大きさは  $\text{Ph-I} < \text{Ph-Br} < \text{Ph-Cl} < \text{Ph-F} < \text{Ph-H}$  の順になることが過去に報告されている<sup>18)</sup>。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<sup>19)</sup>。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明らかである。

### 3・2 SBF 誘導体を対象としたナノ加工

用いた SBF 誘導体の化学構造式を図 2 に示した。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、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 8)。

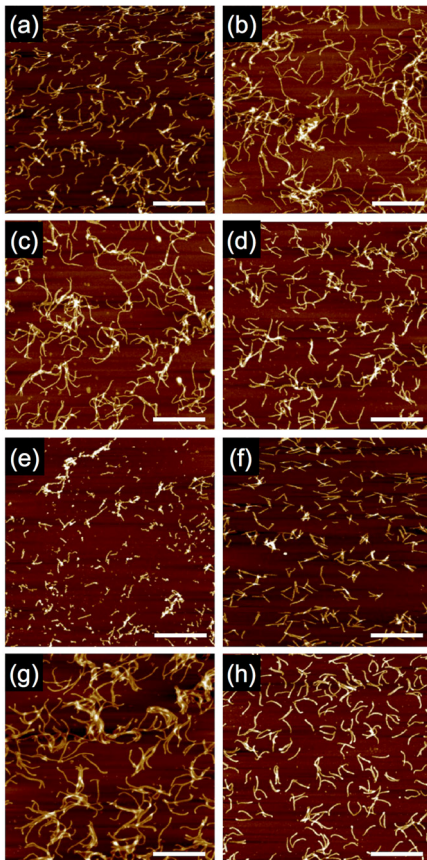


図 8. (a) SBF, (b) 2Br-SBF, (c) 4Br-SBF, (d) 2,2'Br<sub>2</sub>-SBF, (e) 2,7Br<sub>2</sub>-SBF, (f) Br<sub>4</sub>-SBF, (g) SBF<sub>2</sub>, (h) SBF<sub>3</sub> の薄膜に対し面内密度  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  での 350 MeV  $^{129}\text{Xe}^{26+}$  垂直照射を行い、その後トルエンによる現像操作を行った後の原子間力顕微鏡像。AFM 像中のスケールバーは 500 nm である。

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  $r_{\text{NW}}$  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<sup>20,21)</sup>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<sup>20)</sup>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。

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

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  $r$  の距離においての  $G$  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。

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>
<b>SBF</b>	11500	3.93	1.25	3.86	8.6
<b>2Br-SBF</b>	12000	4.47	1.48	3.42	9.7
<b>2,2'Br<sub>2</sub>-SBF</b>	12000	4.56	1.63	3.57	9.3
<b>Br<sub>4</sub>-SBF</b>	12000	4.81	1.84	3.72	9.0
<b>SBF<sub>2</sub></b>	12000	4.35	1.34	6.14	5.4
<b>SBF<sub>3</sub></b>	11000	4.48	1.24	8.58	3.9

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。

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

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9)。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9)。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。

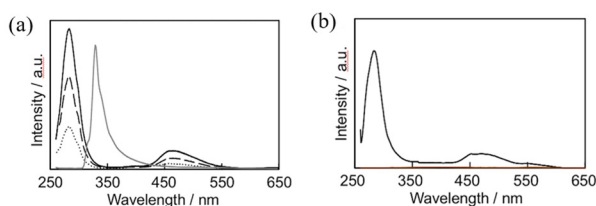


図 9. (a) SBF 薄膜 (灰色, 実線) および面内照射密度  $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 点線)、 $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 破線)、 $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (黒色, 実線) での 350 MeV  $^{129}\text{Xe}^{26+}$  垂直照射とトルエン現像により得られたナノワイヤを試料とした蛍光スペクトル。(b) SBF ナノワイヤのシクロヘキサン溶媒中 (黒色) およびニトロベンゼンの 2 mM シクロヘキサン溶液中 (茶色) での蛍光スペクトル。

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。

#### 4. 結論

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。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成の元で実施された。ここに深く御礼申し上げます。共同研究者の京都大学大学院工学研究科・関 修平 教授と堀尾 明史 氏、坂口 周悟 氏を初めとした大学院生の協力により本研究は遂行されました。ここに感謝の意を示します。サイクロトロンを用いたイオン照射実験でお世話になりました高崎量子応用研究所の八巻 徹也 博士、杉本 雅樹 博士、出崎 亮 博士に深く感謝致します。また、XPS 測定でお世話になりました京都大学大学院工学研究科の田中 庸裕 教授、細川 三郎 准教授、玉井 和樹 氏にこの場を借りて御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 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) 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. Ellison, *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.* **2018**, 142, 100.
- 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.
- 20) J. L. Magee, A. Chatterjee, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3529–3536.
- 21) G. R. Freeman, Kinetics of nonhomogenous processes; John Wiley & Sons: Toronto, Canada, 1987.