



TITLE:

Studies on Solid-state Polymerization
Triggered by High Energy Charged Particle
and Fabrication of Functional
Nanomaterials(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Sakaguchi, Shugo

CITATION:

Sakaguchi, Shugo. Studies on Solid-state Polymerization Triggered by High Energy Charged Particle and Fabrication of Functional Nanomaterials. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24585>

RIGHT:

許諾条件により本文は2024-03-23に公開; 許諾条件により要旨は2023-06-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	坂口周悟
論文題目	Studies on Solid-state Polymerization Triggered by High Energy Charged Particle and Fabrication of Functional Nanomaterials (高エネルギー荷電粒子による固相重合反応と機能性ナノ材料の創製に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高エネルギー荷電粒子が引き起こす固相重合反応により有機材料から一次元ナノ構造体（ナノワイヤ）を創製し、固相重合反応とナノワイヤ構造との定量的相関、並びにナノワイヤの機能性について検討を行ったものである。荷電粒子線は物質と相互作用しつつ、その飛跡に沿ったイオントラック内でエネルギー付与空間が形成される。特に swift heavy ion と呼ばれるような高い並進運動エネルギーを持つ粒子線を物質に照射すると、高密度かつ局所的に化学反応を引き起こすことが可能となる。有機化合物において形成されるこの化学反応空間は、有機分子の固相重合反応による不溶化をもたらす、数ナノメートルスケールの一様な径を持ったナノワイヤの形成を可能と推定される（Single particle Triggered Linear Polymerization: STLIP 法）。しかし、低分子化合物を不溶化に足る重合反応の誘起には、高効率での重合・架橋反応が不可欠であり、従来この機構によりナノワイヤ形成が可能な分子性化合物は高分子物質にほぼ限られ、低分子有機化合物による例はほとんど見出されてこなかった。多様な電子構造を示す共役分子性化合物のナノ構造化は、その光電子物性を端緒とした機能性を自由にナノ構造体に付与できることから、機能性ナノ材料の設計に革新をもたらすと予想されるため、本論文では、π共役系分子の官能基修飾による重合反応効率の飛躍的な向上を図り、莫大な表面積を生かしたセンサーや一重項酸素生成材、低次元電界効果トランジスタといったナノデバイス開発に向けた探索を行った。</p> <p>第1章では、Spirobifluorene (SBF)とその側鎖に臭素原子を置換した誘導体を対象にナノワイヤ形成能の検討を進めている。臭素化 SBF はその置換数に相関したナノワイヤ径の増大が確認され、光電子分光法による元素組成比変化からナノワイヤ形成過程において優先的に臭素原子が解離していることが示唆された。また、付与エネルギー密度や結晶構造をもとに実行された定量計算によって、放射線化学反応収率 G 値 は $8.6\text{--}9.7 (100 \text{ eV})^{-1}$ であると見積もられ、SBF 骨格の臭素置換によってイオントラック内の重合反応効率が増大していることが考えられる。さらに、得られた SBF ナノワイヤの蛍光スペクトルは、新たに 280 nm および 460 nm の蛍光ピークを示し、その強度はナノワイヤ数密度に比例していることから、重合反応による SBF の環縮小と拡張共役系の形成が同時に進行していることが示唆された。この蛍光強度は電子アクセプター添加によって顕著な消光を示し、かつナノワイヤの光伝導度が大気下に比べておよそ 2.5 倍 上昇したことから、SBF ナノワイヤの傾向性およびホール輸送特性をもとにしたデュアルアウトプットを可能とするセンサー機能を指摘した。</p> <p>第2章では、SBF 骨格に対し新たにエチニル基を導入した際の反応効率について議論している。第1章と同じく臭素置換 SBF ナノワイヤの半径評価を行ったところ線エネルギー付与：LET の増加に起因する半径増大が認められた。さらに、臭素原子およびエチニル基による半径変化を比較すると、エチニル置換体においてより著しく半径が増大する傾向が確認され、エチニル四置換体ではアセチレンの気相重</p>			

合に匹敵するほどの G 値が算出された。これは、一般に凝縮相においてビニル基に劣る重合反応性しか示さないエチニル基が、高エネルギー密度下の固相重合反応効率において卓越した反応性を示す新たな知見となった。これは、放射線化学初期過程においてエチニル末端水素の解離によって生成したラジカルが反応性の高いビニルラジカルの生成を誘起することで効率的な連鎖反応をもたらしていると推定される。以上の置換基修飾による反応効率増大に関する結果は、STLiP 法における材料設定を飛躍的に拡張しつつ、明確な分子設計指針を与えている。

第 3 章では、テトラフェニルポルフィリン(TPP)ナノワイヤをもとに、光線力学療法に向けた一重項酸素生成増感剤としての機能性を実証した。TPP の側鎖にメチル基、ビニル基、エチニル基、そしてトリエチルシリル基を修飾した誘導体からナノワイヤ形成を行ったところ、前章に続いて末端水素を伴う三重結合の導入より最も太く剛直なナノワイヤが得られることが明らかとなった。この電子吸収スペクトルは、ナノワイヤ中にポルフィリン骨格特有の Soret band および Q band の吸収を有すること示し、金属錯体形成による Q band のピーク分裂数の減少も同時に確認された。赤外分光測定では、ポルフィリン環中心の窒素-水素間結合に起因する 3307 cm^{-1} のピークが観測され、エチニル置換基の末端水素に由来する 3281 cm^{-1} のピークはナノワイヤ形成前後で大きく減少していることを明らかとした。これらの結果は、固相重合反応後もナノワイヤ中にポルフィリン骨格が保持されていることが示唆する。TPP ナノワイヤは原料薄膜に比べておよそ一桁高い光伝導度を示し、ポルフィリン環の π スタッキングによる凝集構造の変調によるものと考えられる。TPP ナノワイヤの光エネルギー捕集機能・高い電子輸送性を背景に、ナノワイヤ最大吸収波長：420 nm での励起下、一重項酸素生成量の評価を行った。 $1.0 \times 10^{11}\text{ cm}^{-1}$ のフルエンスで作製されたナノワイヤでは、一重項酸素検出剤である Singlet Oxygen Sensor Green の蛍光強度が有意に増加していることが確認され、ナノワイヤ巨大表面積を活用した効率的な一重項酸素生成が示された。さらに、銀ナノ粒子上の TPP ナノワイヤは表面プラズモン共鳴による著しい蛍光増強を示し、有機ナノワイヤと金属ナノ粒子からなるハイブリッド構造によってセンサー分野や医療分野への応用の可能性を提示している。

第 4 章では、STLiP 法における従来の照射方法の革新とし、超高アスペクト比かつ高配向のナノワイヤ形成を目的とする一連の研究を展開している。基板に対し垂直としていた従来の粒子線の入射方向を水平方向へと変え、粒子線の飛程を最大限活用したおよそ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上に及ぶナノワイヤの形成を報告した。フラーレン C_{60} 分子を材料に得られたナノワイヤは、顕微ラマン分光法によってアモルファスカーボンにみられる無秩序構造や構造欠陥の発現が示唆された。一方、ゲート電圧印加下におけるフラーレンナノワイヤの電流電圧特性は、典型的な n 型半導体特性を示し、電子をキャリアとする伝導経路は十分に保持されていることも確認された。50 ~ 300 K における温度変調測定は、フラーレンナノワイヤのコンダクタンスが正の温度依存性を示し、電子のホッピング伝導機構が示唆される。200 K 以上の高温領域ではアレニウス型の最近接近傍ホッピングが優勢で、同時に時間分光マイクロ波分光法により、ナノワイヤの軸配向制御によっておよそ二桁に達する異方的伝導特性が確認された。

氏名

坂口周悟

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、荷電粒子誘起重合反応を基軸として、ナノ構造体形成における分子構造と反応効率の関係性とナノ材料応用に向けた機能性の実証に関する一連の研究成果についてまとめており、得られた主な成果は以下の通りである。

1. スピロビフルオレン (SBF) の側鎖に臭素原子を導入した誘導体について、置換数と観察されたナノワイヤ径との関係性および光電子分光法による元素定量評価によって、臭素原子解離が重合反応を促進することを見出した。反応効率増大は、イオントラック内の付与エネルギーおよび SBF 結晶構造から算出された放射線化学収率 G 値の算出は合理的で、エネルギー収支の観点からの議論も可能と考えられる。特定の揮発性物質の微量存在下におけるナノワイヤの蛍光・光伝導特性応答から、広いダイナミックレンジを有するセンサー応用が可能とする結論は妥当と認める。

2. 置換基構造によるナノワイヤ形成反応への影響について、1. と同様に SBF 置換基導入がもたらす反応効率の影響について議論している。ナノワイヤ径評価によりエチニル置換が臭素原子に比べて優位に反応効率増大に大きく寄与していることが確認され、ビニルラジカル生成による重合反応機構の提示に引き続き、アルキン末端水素の存在有無によるナノワイヤ径評価から、末端アルキンによる重合反応促進の定量評価を行っている。置換基の系統的な制御によるナノワイヤ径変化に関する知見は、今後の材料分子設計や機能性変調に大きく資すると考えられる。

3. テトラフェニルポルフィリン (TPP) を材料としたナノワイヤ形成では、電子吸収スペクトルの Soret band および Q band の出現および赤外分光スペクトルのピーク強度変化から、ポルフィリン骨格のナノワイヤ中への固定化を多角的に示している。光線力学療法を指向した一重項酸素生成評価によって TPP ナノワイヤの効率的な増感作用の実証、および TPP ナノワイヤ・銀ナノ粒子複合体形成における表面プラズモン共鳴を介した顕著な蛍光増強は、いずれもナノワイヤ表面を反応場・認識場とした材料展開の可能性として魅力的と認められる。

4. 全く新しい粒子線照射プロトコルによってナノワイヤ長・配向特性の飛躍的な向上を同時に達成している。C₆₀ をもとに得られた n 型半導体配向ナノワイヤアレイによる電界効果トランジスタ中でのホッピング伝導機構の指摘は妥当であり、今後より詳細な輸送機構の定量評価が期待される。時間分解マイクロ波分光法による伝導計測では、従来の有機電子材料の凝縮相における異方伝導特性をはるかに凌駕する $\sim 10^2$ に達する巨大異方的伝導特性を、このナノワイヤアレイが示すことを指摘し、高い新規性が認められる。

以上のように本論文は、ナノ構造体形成における重合反応制御、および機能性ナノ材料開発までの流れを包括的に提示するものであり、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 1 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： 2023 年 6 月 23 日以降