

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249145

研究課題名(和文) ナノ空間内の次元制御固相重合反応：ひとつの粒子による有機分子の自由なナノ造形

研究課題名(英文) Nanofabrication of Organic Molecules by Single Particle Triggered Linear Polymerization

研究代表者

関 修平 (SEKI, Shu)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30273709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,600,000円

研究成果の概要(和文)：さまざまに形を変えるポリマー中の「長い鎖」は、ポリマー材料の機械的強度や熱安定性、溶解・加工性など、ポリマーの特徴・優位性のほとんどを支配する。本研究では、ナノメートルスケールの大きさを有する高エネルギー荷電粒子の飛跡中のみによりポリマーの重合反応を集約させ、さまざまな有機分子を汎用的に重合かつ同時にナノ構造化する手法を確立した。従来の微細加工法では決して達成できない超高アスペクト比を有する1次元ナノ構造体を、精密にサイズ制御して高密度形成し、荷電粒子の相互作用を「視覚化」するだけでなく、表面積を生かしたさまざまな光・電子・センシング素子としての展開を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have established a series of versatile techniques to lead 1-dimensional nanostructures via high energy charged particle induced chemical reactions, particularly the polymerization of organic molecules within nm-sized cylindrical particle tracks. The technique is referred as Single-particle Triggered Linear Polymerization (STLiP). Long chains in polymers that can variously change their conformations dominantly determine the characteristics and advantages of polymer materials such as mechanical property, thermal stability, solubility and processability, and so on. Since the radius of gyration for a polymer chain is in the range of several nanometers, it has been a more suitable target than a small molecule to characterize its conformation and size. The 1-dimensional nanostructures derived from the present study have been successfully demonstrated as the key material platforms for opto-electronic and/or sensing devices, reflecting their extraordinary wide surface area.

研究分野：物理化学・放射線化学

キーワード：ナノワイヤー 粒子線 固相重合 センサー エネルギー変換 単一粒子 STLiP SPNT

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの発展とともにトップダウン型の技術としてリソグラフィに代表されるようなビーム（放射線）微細加工技術が発展してきた。これらの技術体系は、共通して“複数の ray を集束”したビームを利用する。数 nm まで収束したビームを使用することにより自由度の高い微細加工を達成することができる反面、加工領域がビームの収束度合に依存する。究極の空間集約性を示す世の中で最も細いビームを突き詰めれば、“ray”である単一の粒子である。例えば“ $\gamma$ -rays”を形成する一つの光量子“ $\gamma$ -ray”で直接材料を形成することは事実上不可能であるが、高エネルギー単一粒子は、他の放射線とは決定的にそのエネルギー付与過程が異なる。物質中の飛跡に沿った円柱状の領域に高密度にエネルギー付与を行うことが可能であり、照射する材料系の選択によっては、この空間を材料形成の反応場として十分に利用することができる。薄膜などの入射粒子が完全に貫通する条件下においては、一つ一つの粒子は、その飛跡に沿って、物質に付与するエネルギー場の「線」を形成する。ここで、エネルギーを受け取る材料（薄膜）の厚みのみが、このエネルギー場の「線」を制限し、極薄膜において、「点」（0次元）を与える。一見、「ビーム技術」という共通の概念によって、従来の光・電子線微細加工技術の延長とも捉えられかねないが、従来の手法が光や電子の「集まり」「流れ」といういわゆる「ビーム」の利用が大前提であるのに対し、本研究のベースとなる“単一粒子ナノ加工法（SPNT法）”では単一粒子が物質中に形成するエネルギーの「場」を利用する点で、その根本概念が全く異なる。

### 2. 研究の目的

上記の研究背景に記載したように、著者らの“単一粒子ナノ加工法”の研究過程において、 $C_{60}$ に代表されるフラーレン誘導体・エチニル基を代表とする適切な置換基を導入した高分子材料が、SPNT法において著しく高い架橋効率を与えることを見出した。これは、固相重合反応効率の見直しにより、SPNT法の核となる nm スケールの 1次元のエネルギー場が、重合反応ポッドとなり得ることを示唆している。以上の背景から、あえて 1940 年代の「放射線高分子架橋」から 1920 年代の「放射線重合反応」へと時を遡り、申請者らは、高密度な機能部位の集積が可能な低分子材料へ SPNT法を展開し、nm スケールの「一次元制御固相重合反応」の概念を提案して、異種有機界面や金属有機界面などを有する全く新しい 1次元ナノ構造体（ナノワイヤ）を構築することを目的とした。特に、以下の具体的目標を設定した。

- 1) 高密度に  $\pi$  電子系分子骨格が集積した 1次元ナノ構造体の形成を行い、その電子機能の評価を行う。
- 2) 金属種の“着せ替え”を可能とする金属錯

体が高密度に集積したナノ構造体の形成を行い、その磁気特性、触媒機能の評価を行う。

- 3) 望みの 2 種類の有機材料を用い、異種界面を有するナノ構造体の形成を行う。特に、p/n 接合、p/n/p (n/p/n) 接合を有するナノサイズ素子の構築と機能開拓を目指す。
- 4) 金属有機界面を有する一次元ナノ構造体の形成と、その光機能の評価を行う。
- 5) 高密度に色素分子が集積したナノ構造体の形成と、その有機薄膜太陽電池中における光増感剤としての機能確認を行う。

### 3. 研究の方法

本研究の目標達成のための鍵は、固相（凝縮相中）での高効率な連鎖重合反応の開拓である。SPNT法における高 LET 放射線は、従来の電離放射線に比べ圧倒的に励起密度が高いため、重合反応開始性・重合収率の大幅なかさ上げが期待できる。ナノ構造体形成の具体的な実験手順としては、1) スピコート法・ドロップキャスト法・蒸着法等により支持基板上に薄膜を作成する。2) 高真空中、各種高エネルギー粒子線照射を行う。3) 有機溶媒に浸漬し、不要部分の溶出を行う。3)については、低分子の昇華特性を鑑み、昇華による未照射部位の除去についても今回新たに取り組んだ。粒子線照射実験については、高崎量子応用研究所（日本）のサイクロトロンやタンデム加速器、あるいは Inter-University Accelerator Centre (IUAC, インド) のペレトロン加速器を使用し、Os, Xe, Ag, Ni, Ti, Si, O の単一イオンあるいは  $Al_n$ ,  $C_n$ ,  $C_{60}$  のクラスターイオンを照射した。

ナノ構造体の形成・基板上への単離後は、主として原子間力顕微鏡 (AFM) によりその形状・サイズの評価を行った。特に、その断面を楕円状モデルとして解析した断面半径について評価し、重合/架橋反応の反応性との相関を調べた。走査型電子顕微鏡 (SEM) による上面および斜方向からの観察も行い、その直立性等についても評価を行った。ナノワイヤの性質については石英基板上にナノワイヤを作成することで吸収スペクトル分析を行い、シリコン基板上の試料については蛍光スペクトル分析や赤外分光分析、ラマン分光分析を実施した。蛍光顕微鏡観察や X 線光電子分光測定も必要に応じて行った。また、ナノワイヤの基板上への単離後に有機溶媒に基板を浸漬し、超音波処理をすることで溶媒中にナノワイヤを分散させ、サイズ排除クロマトグラフィーの測定を行うことで、原料低分子化合物よりも大きな重合物が存在することを確認した。照射後、未現像の薄膜試料を基盤から剥がし取り、電子スピン共鳴測定を行い、残存ラジカル種の存在を確認した。

### 4. 研究成果

SPNTの適用における必要条件は、放射線に

よって付与されるエネルギーをもとにした高分子架橋反応の効率的な誘導のただ 1 点である。したがってその適用材料範囲は極めて広く、原理的には放射線分解型でないすべての高分子材料に対して適用可能である。また、架橋反応点密度、ならびに有効架橋点密度はそれぞれ入射荷電粒子の LET、ならびにもとになる高分子材料の分子量と Gauss 鎖慣性半径（非晶性高分子をもとにすることが多いため、原則的に Gauss 鎖の適用範囲となる）によって、それぞれ独立に制御が可能である。また、ナノ構造体の全長は、荷電粒子の直進性からほぼ完全に固体薄膜の厚みを反映し、さらには多層膜をターゲットとして用いることにより、複数の機能を併せ持つ連結体を得ることが極めて容易でもある。ナノ構造体の単離については、イオンビーム照射後に、固体薄膜を適切な有機溶媒や水に浸漬させることにより未照射部位のみを選択的に溶解させること（現像）で可能となる。ウシ血清アルブミン固体薄膜をもとに、粒子線飛跡に沿って形成されたナノ構造体、ならびにそのタンパク質分解酵素（Trypsin）による消化分解過程の直接観察では、重要な構成ユニットである Peptide 結合はナノワイヤ中に残存しており、Trypsin による連鎖分解反応が有効に作用した。一方で発光特性を有するポリフルオレンから作成したナノワイヤの表面に蛍光色素である Tetramethyl Rhodamine (TAMRA) を連結し、ナノワイヤから蛍光色素への蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) を観測した (図 1)。この系は、今後分析物質を吸着することで蛍光発光特性が変化するセンシングナノデバイスへの展開が期待される。

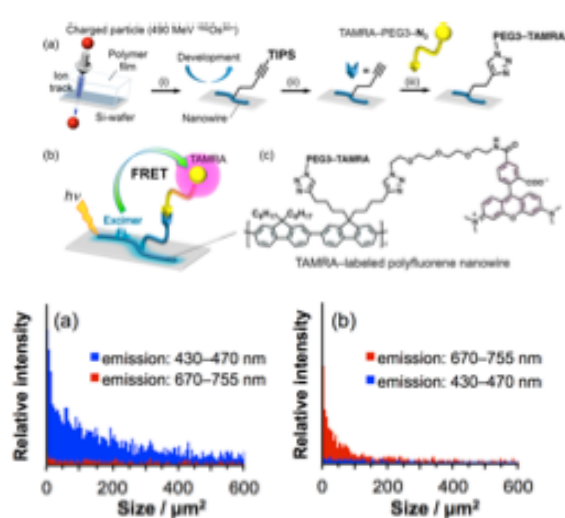


図 1 (上) 末端アルキン基を有するポリフルオレン薄膜を用いたナノワイヤ形成とクリック反応を用いた蛍光色素 TAMRA による表面修飾の模式図。(下) TAMRA 修飾前と修飾後の蛍光顕微鏡像の強度分布。

用いる有機材料を工夫することで得られたナノ構造体に動的な性質を付与することも可能である。図 2 には、PNIPAM と PVP の二層

膜から形成加工した温度応答性ナノ構造体の挙動について示している。ナノ構造体中에서도 PNIPAM 温度応答性が観察され、25 °C では緩やかに伸びていた PNIPAM 部位が 50 °C では縮んでいることが原子間力顕微鏡像で明らかとなった。PVP 層の存在により、基板-PNIPAM 間の相互作用を最小限とし、温度応答の可逆性を保持することが可能である。

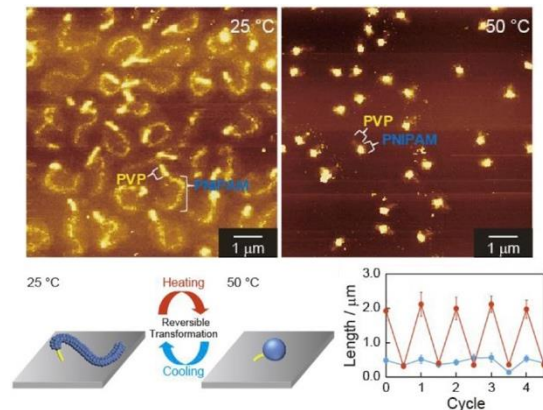


図 2 ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)-ポリビニルピロリドン二層膜から形成したナノ構造体の温度応答性の様子。

光応答性ナノ構造体の設計を指向し、Azobenzene 部位を組み込んだナノ構造体についても報告した。図 3 のように、401 nm の光照射によりナノ構造体の表面モルフォロジーが変化していることが観察されている。ナノワイヤ末端間の距離およびナノワイヤ表面のラフネスを評価することで、光照射によるモルフォロジー変化が有意であることが、定量的に評価された。

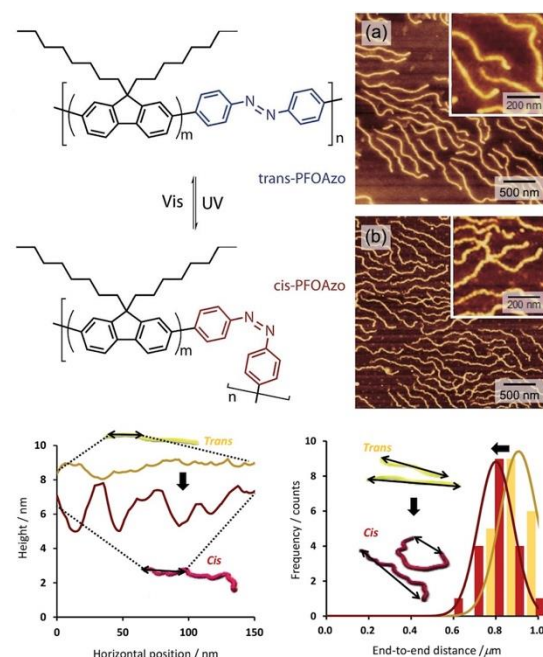
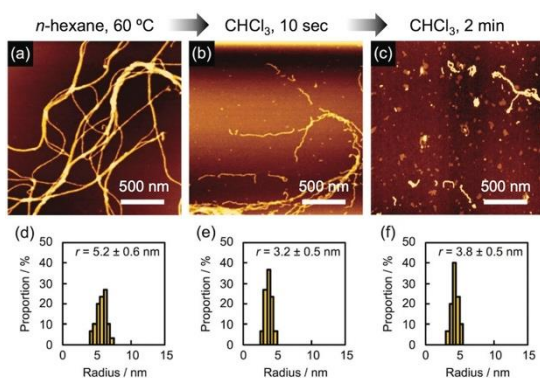


図 3 401 nm の光照射前後でのナノワイヤの表面形態変化の様子. AFM 像およびそこから得られるナノワイヤ表面粗さと末端間距離の変化。

炭化水素類から水素を脱離させるのにエネルギーが必要であるという Hydrogen Loss の考え方を元にとすると、不飽和炭化水素類は水素含有率が少ないことから、炭素-炭素結合形成に利用できるエネルギーが相対的に大きくなる結果、効率良いナノワイヤ形成が可能であると考えられ、炭素のみからなるフラーレン誘導体が有効であったことは理にかなっている。今回は、不飽和結合であるアルキン置換基で修飾された種々の  $\pi$  共役化合物をターゲットとしてナノワイヤ形成の検討を行った。その結果、周辺にアルキン置換基を複数有するアントラセン、ペンタセン、テトラフェニルエチレン、ポルフィリン、フタロシアン等誘導体について、アルキンを持たない化合物と比較して明確なナノワイヤ形成能の向上が確認された。すなわち、不飽和結合修飾が効率的な重粒子線照射による固相重合を達成するのに有効であることが示された。

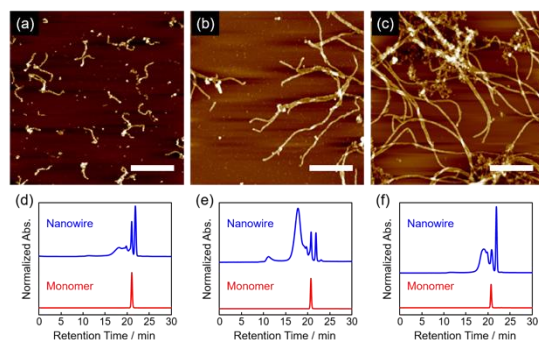
芳香族アミン化合物はラジカル生成により二量化反応を容易に起こすことが知られている。高エネルギー粒子線であれば、さらなる多量化反応が可能ではないかと考え、多数の芳香族アミン部位を有する化合物群を用いてナノ構造体の形成を試みた。その結果、**図4**のように確かにイオンビーム照射により鮮明なナノ構造体の形成が確認された。さらに興味深いことに、現像操作により単離されたナノ構造体を溶解性の高い溶媒に再度浸漬させると、ほどけていく様子が観察された。この事実は、ナノ構造体が完全に化学架橋だけで形成されているわけではなく、粒子線固相重合により生成した重合物の分子間相互作用（物理架橋）による寄与が大きいことを示している。実際に、ほどけたナノ構造体の抽出液をサイズ排除クロマトグラフィーで分析することで、元の低分子化合物よりも排除体積の大きな重合物が存在することが確認されている。



**図4** 芳香族アミン誘導体から形成したナノワイヤと現像溶媒に依存した崩壊の様子およびナノワイヤ断面半径のヒストグラム。

上記の検討により、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

薄膜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) によって引き起こされるラジカル開始反応に注目した。4位にビニル基を有するトリフェニルアミン骨格の残りの4'および4''位が無置換、臭素化、ヨード化された化合物 **TPA<sub>H</sub>**、**TPA<sub>Br</sub>**、**TPA<sub>I</sub>** を合成したところ、結晶性が低く成膜性が良好であった。そこで、基板上にこれらの薄膜を形成後、490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  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<sub>H</sub>** を含む全ての化合物からナノワイヤが単離され、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 (**図5**)。 **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。したがって、ハロゲン化誘導体で高い化学反応効率 ( $G$  値) を示した結果、効率の良いラジカル生成とそれに続く重合反応を起こしたと推測される。その結果として、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。一方で、**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が、前駆体である化合物 (ビニル基がホルミル基になっているもの) に対しても同様の実験を行ったところ、ビニル体のように太く剛直なナノワイヤは与えないものの、ヨード体である化合物からはナノワイヤが観察されたのに対し、無置換体からは得られなかった。すなわち、ハロゲン置換効果は顕著であった。これらの事実から、芳香族化合物のハロゲン置換により、粒子線照射時に解離性電子付着反応が誘起され、効率良い重合反応によってナノワイヤ形成能が向上することが示された。



**図5** (a) **TPA<sub>H</sub>**、(b) **TPA<sub>Br</sub>** および (c) **TPA<sub>I</sub>** から作成したナノワイヤの AFM 像 (スケールバー: 500 nm) . (d) **TPA<sub>H</sub>**、(e) **TPA<sub>Br</sub>** および (f) **TPA<sub>I</sub>** に関する(赤)原料 および (青)ナノワイヤ抽出液 のサイズ排除クロマトグラフィーチャート。

機能性ナノワイヤへと展開するため、当グループで合成した固体状態で高い量子収率で

蛍光発光を示す低分子化合物 **5** (図 6 a) を選択し、ナノワイヤ形成を試みた。化合物 **5** は二本のヘキシル基を有している。過去の報告によりアルキル鎖が 490 MeV の Os 粒子線条件下で架橋することが示唆されているが、低分子の重合による溶解性の差の観点からは、オクチル基の類縁体よりもヘキシル基のほうがナノワイヤの簡便な単離には望ましいことがわかった。ジヘキシル体に同様に高エネルギー粒子線を照射し、70°C のシクロヘキサンの現像操作を行った結果、ナノワイヤのバンドルを示した像が得られた (図 6 b)。この基板上的ナノワイヤは、元の低分子化合物と同様、540 nm 付近に極大波長を持つ蛍光発光を示した (図 6)。次に、この基板をごく少量のニトロベンゼンを共存させたシクロヘキサン中に漬けた状態で発光スペクトルを測定したところ、著しい蛍光クエンチが観測された。この基板をシクロヘキサンで洗浄し、再度発光スペクトル測定を行ったところ、蛍光発光の復活が見られた。このような蛍光クエンチ挙動はクロロベンゼンやブロモベンゼン、ニトロベンゼン存在下では観測されず (図 6 d)、ナノワイヤを用いた危険物質のセンシング機能としての展開への足掛かりとなった。

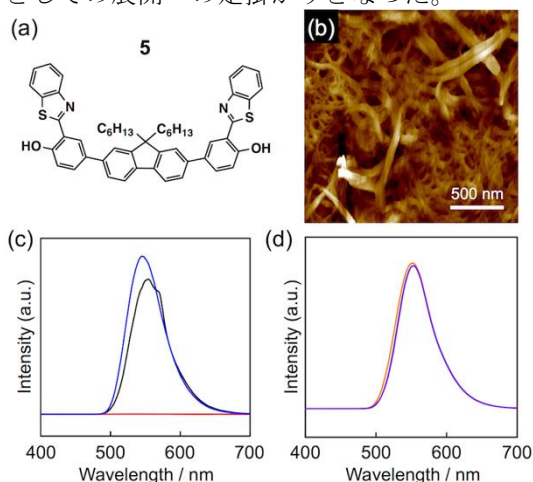


図 6 (a) ESIPT 蛍光能を示す化合物 **5** の構造式。(b) **5** から作成したナノワイヤの AFM 像。(c) **5** から作成したナノワイヤの (黒)シクロヘキサン中、(赤)それに 1 滴のニトロベンゼンを加えた際、続いて (青)シクロヘキサンによるリンス後の蛍光スペクトル。(d) **5** から作成したナノワイヤ (シリコン基板上) のシクロヘキサン中での規格化した蛍光スペクトル。それぞれ 1 滴の (緑)クロロベンゼン、(橙)ブロモベンゼン、(紫)ベンゾニトリル が添加されている。

さらに、フラーレン誘導体を初めとした重粒子線への高反応性を持ち昇華性も備えた化合物の蒸着薄膜を作成し、490 MeV の  $^{192}\text{Os}$  イオンあるいは 350 MeV の  $^{129}\text{Xe}$  イオンを照射した後に昇華させることにより基板上に直立したナノワイヤが得られるという知見が得られた。結晶成長に代表されるボトムアップ的な手法により基板に垂直なワイヤ状結晶を得た報告例はあるものの、トップダウン的な手

法によって直立したナノ構造を得る方法論は非常に限られており、数密度と長さの制御が可能である本手法を用いてこれが達成できた意義は大きい。これは、低分子化合物を出発原料としたことで初めて達成できたものであり、架橋のみでなく固相重合であるからこそ示すことのできた結果であると考えている。

以上のように、低分子化合物を中心に、高エネルギー荷電粒子照射による円柱状領域での固相重合・架橋反応を誘起することで、ナノ構造体を形成する方法論の適用範囲を格段に広げ、得られたナノ構造体を用いたセンシング機能の可能性および刺激応答性、動的性質について検討した。極めてユニークな本手法の適用により、さまざまな機能性分子骨格をナノ構造化できることが明らかとなり、ナノテクノロジー分野にとって重要な知見が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 2 件)

- (1) A. Horio, T. Sakurai, K. Kayama, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki “Remarkable Effect of Halogenation of Aromatic Compounds on Efficiency of Nanowire Formation through Polymerization/Crosslinking by High-Energy Single Particle Irradiation” *Radiat. Phys. Chem.*, **142**, 100-106 (2018).
- (2) S. Tsukuda, S. Seki, M. Omichi, M. Sugimoto, A. Idesaki, T. Sekino, T. Omata “Fabrication of Au nanoparticles on poly(vinylpyrrolidone) nanowires exhibiting reversible frequency change of localized surface plasmon resonance” *AIP Adv.*, **8**(1), 015314 (2018).
- (3) T. Sakurai, N. Orito, S. Nagano, K. Kato, M. Takata, S. Seki “Electron-Transporting Foldable Alternating Copolymers of Perylenediimide and Flexible Macromolecular Chains” *Mater. Chem. Front.*, **2**(4), 718-729 (2018).
- (4) T. Sakurai, S. Yoneda, S. Sakaguchi, K. Kato, M. Takata, S. Seki “Donor/Acceptor Segregated  $\pi$ -Stacking Arrays by Use of Shish-Kebab-Type Polymeric Backbones: Highly Conductive Discotic Blends of Phthalocyaninato-Polysiloxanes and Perylenediimides” *Macromolecules*, **50**(23), 9265–9275 (2017).
- (5) D. Basak, D. S. Pal, T. Sakurai, S. Yoneda, S. Seki, S. Ghosh “Cooperative Supramolecular Polymerization of a Perylene Diimide Derivative and its Impact on Electron-transporting Property” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(46), 31024-31029 (2017).
- (6) T. Fukui, S. Kawai, A. Takai, Y. Matsushita, S. Fujinuma, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu “Control over Differentiation of a Metastable Supramolecular Assembly in One and Two Dimensions” *Nature Chem.*, **9**(5), 493-499 (2017).
- (7) A. Horio, T. Sakurai, G.B.V.S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki “Formation of Nanowires by Single Particle-Triggered Linear Polymerization of Solid-State Aromatic Molecules” *Nanoscale*, **8**(32), 14925-14931 (2016).
- (8) W. Tutchinda, K. Enomoto, T. Sakurai, V. S. Padalkar, H. L. Cheng, M. T. Tang, A. Horio, D. Sakamaki, M. Omichi, A. Saeki, K. Kikuchi, Y. Hori, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, S. Seki “Fabrication of ‘Clickable’ Polyfluorene Nanowires with High Aspect Ratio as Biological Sensing Platforms” *ACS*

- Sensors*, 1(6), 766-774 (2016)
- (9) S. Tsukuda, R. Takahashi, S. Seki, M. Sugimoto, A. Idesaki, M. Yoshikawa, S. Tanaka “Fabrication of Pt nanoparticle incorporated polymer nanowires by high energy ion and electron beam irradiation” *Radiat. Phys. Chem.*, **118**, 16-20 (2016).
  - (10) V. S. Nair, R. D. Mukhopadhyay, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh “A  $\pi$ -gel scaffold for assembling fullerene to photoconducting supramolecular rods” *Sci. Adv.*, **2**(9), e1600142 (2016).
  - (11) T. Ikeda, H. Tamura, T. Sakurai, S. Seki “Control of optical and electrical properties of nanosheets by chemical structure of turning point in foldable polymer” *Nanoscale*, **8**(30), 14673-14681 (2016).
  - (12) H. Minamimoto, H. Irie, T. Uematsu, T. Tsuda, A. Imanishi, S. Seki, S. Kuwabata “Polymerization of Room-Temperature Ionic Liquid Monomers by Electron Beam Irradiation with the Aim of Fabricating Three-Dimensional Micropolymer/Nanopolymer Structures” *Langmuir*, **31**(14), 4281-4289 (2015).
  - (13) M. Omichi, H. Marui, V. S. Padalkar, A. Horio, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki “Fabrication of Thermoresponsive Nanoactinia Tentacles by a Single Particle Nanofabrication Technique” *Langmuir*, **31**(42), 11692-11700 (2015).
  - (14) Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki “Formation of Nanowires from Pentacene Derivatives by Single-particle Triggered Linear Polymerization” *Adv. Mat. Lett.*, **6**, 99-103 (2015).
  - (15) H. L. Cheng, M. T. Tang, W. Tuchinda, K. Enomoto, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, A. Saeki, T. Sakurai, M. Omichi, D. Sakamaki, S. Seki “Reversible Control of Radius and Morphology of Fluorene-Azobenzene Copolymer Nanowires by Light Exposure” *Adv. Mater. Interfaces*, **2**, 1400450 (2015).
  - (16) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, S. Seki “Fabrication of enzyme-degradable and size-controlled protein nanowires using single particle nanofabrication technique” *Nature Commun.*, **5**, 3718 (2014).
  - (17) M. Omichi, W. Choi, D. Sakamaki, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki “A simple and rapid method for high-resolution visualization of single-ion tracks” *AIP Adv.*, **4**, 117128 (2014).
  - (18) S. Kuwabata, H. Minamimoto, K. Inoue, A. Imanishi, K. Hosoya, H. Uyama, T. Torimoto, T. Tsuda, S. Seki “Three-dimensional micro/nano-scale structure fabricated by combination of non-volatile polymerizable RTIL and FIB irradiation” *Sci. Rep.*, **4**, 3722 (2014).

[学会発表] (計 2 1 件)

- (1) S. Seki, T. Sakurai “Organic Functional Nanomaterials by Single Particle Triggered Linear Polymerization” International Conference on Accelerators in Materials and Medical Sciences 2017 Amity University Dubai Campus, Dubai, UAE, 2017 年 10 月 5-7 日
- (2) T. Sakurai “Development of Organic Nanowires Formed through Chemical Reactions Triggered by High-Energy Charged Particle Irradiation” 10th China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Systems Wuhan University, Wuhan, China, 2017 年 5 月 14-17 日
- (3) S. Seki “Organic Functional Nanomaterials by Single Particle Triggered Linear Polymerization” International Conference on Ion Beams in Materials Engineering and Characterizations (IBMEC 2016) Inter-University Accelerator Centre, Delhi, India, 2016 年 9 月 30 日
- (4) A. Horio, T. Sakurai, S. Seki “Formation of Nanowires via Solid State Polymerization/Crosslinking Reactions of Organic Materials Induced by Swift Heavy Ion Irradiation” The 12th meeting of the Ionizing radiation

and polymers (IRaP 2016) Les Criques, Hyeres, France, 2016 年 9 月 25-30 日

- (5) S. Seki “Low Dimensional Nanostructures Produced by High Energy Single Particle” International Conf. on Nanostructuring by Ion Beams 2015 (ICNIB2015) Hotel Amar, Agra, India, 2015 年 11 月 24 日
- (6) T. Sakurai, A. Horio, Y. Takeshita, S. Seki “Observation of Nanowires via Ion Beam-Triggered Intra-Track Polymerization of  $\pi$ -Conjugated Molecules” 25<sup>th</sup> Annual Meeting of MRS-J Hatoba Kaikan, Yokohama, Japan, 2015 年 12 月 8-10 日
- (7) S. Seki “Control of Morphology of Protein and Photo-Switchable Nanowires” IUAC International Conference on Swift Heavy Ions in Materials Engineering and Characterization 2014 (SHIMEC2014) Inter-University Accelerator Centre, New Delhi, India, 2014 年 10 月 14-17 日
- (8) T. Sakurai, Y. Takeshita, M. Sugimoto, S. Seki “Development of Semiconducting Nanowires via Ion Beam-Triggered Intra-Track Polymerization of  $\pi$ -Conjugated Small Molecules” The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) 福岡大学, 福岡, 2014 年 8 月 24-30 日

[図書] (計 1 件)

- (1) S. Seki, T. Sakurai, M. Omichi, A. Saeki, D. Sakamaki “High Energy Charged Particles: Their Chemistry and Use as Versatile Tools for Nanofabrication” Springer-Verlag GmbH, **2015**, 09. (ISBN-10: 4431556834, ISBN-13: 978-4-431-55683-1)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 修平 (SHU SEKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：3 0 2 7 3 7 0 9

(2) 研究分担者

櫻井 庸明 (SAKURAI TSUNEAKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：5 0 6 3 2 9 0 7

佐伯 昭紀 (AKINORI SAEKI) (2014 年度のみ)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：1 0 3 6 2 6 2 5

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

八巻 徹也 (YAMAKI, Tetsuya)

量子科学技術研究機構・上席研究員

研究者番号：1 0 3 5 4 9 3 7

杉本 雅樹 (SUGIMOTO, Masaki)

量子科学技術研究機構・上席研究員

研究者番号：9 0 3 5 4 9 4 3

斎藤 勇一 (SAITO, Yuichi)

量子科学技術研究機構・次長

研究者番号：4 0 3 6 0 4 2 4

千葉 敦也 (CHIBA, Atsuya)

量子科学技術研究機構・主幹研究員

研究者番号：4 0 3 7 0 4 3 1

竹下 友輝 (TAKESHITA, Yuki)

大阪大学大学院工学研究科・大学院生

堀尾 明史 (HORIO, Akiyumi)

大阪大学大学院工学研究科・大学院生

香山 一登 (KAYAMA, Kazuto)

京都大学大学院工学研究科・大学院生

坂口 周悟 (SAKAGUCHI, Shugo)

京都大学大学院工学研究科・大学院生