

成果報告書

「多様なイオンによる高精度自在な照射技術の開発」
(高精度磁場・ビーム軌道解析技術の開発及び新規な概念に基づく単一粒子ナノ加工法の高度化の研究)

平成22年5月

国立大学法人 大阪大学

本報告書は、文部科学省の科学技術試験研究委託事業による委託業務として、国立大学法人大阪大学が実施した平成21年度「多様なイオンによる高精度自在な照射技術の開発」（高精度磁場・ビーム軌道解析技術の開発及び新規な概念に基づく単一粒子ナノ加工法の高度化の研究）の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

独立行政法人日本原子力研究開発機構が保有するイオン照射研究施設 (TIARA) のAVFサイクロトロン的高度化により、ビーム条件の切換え時間の大幅短縮を実現する。具体的には、高精度磁場測定技術の開発、磁場高度安定化技術の開発、位相プローブの高度化、等時性磁場自動形成技術の開発、M/Q分解能向上技術の開発を順次進める。これにより、ビーム切換え時間を従来の1/3に当たる約40分で行えるようにする。さらに、これらのビームを用いるシングルイオンヒット等先進的イオンビーム技術の更なる高度化を行い、数百MeV以上の高エネルギーイオンの照射タイミング、水平方向照射位置及び深さを自在に変更可能な高精度イオンビーム制御技術を開発する。具体的には、2次元の高精度高速ビーム照準技術の開発、シングルイオンヒット実時間計測・制御技術の開発、カクテルイオンマイクロビーム照射技術の開発を順次進める。これにより、イオンビームマイクロ・ナノ加工を始めとする利用研究を加速し、斬新なもの作り技術革新に繋げる。

このため、独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人大阪大学、独立行政法人宇宙航空研究開発機構、独立行政法人放射線医学総合研究所と共同で業務を行う。さらに、新イオンビーム育種技術に関する研究開発については、連携相手を検討する。

国立大学法人大阪大学では、ビーム条件の切換え時間の大幅短縮及びM/Q分解能の向上に関わる技術の研究開発を実施し、本技術の実現に必要な理論及び解析プログラムの構築、データ解析等を担当する。これにより本技術開発で製作・使用する機器の詳細設計、改良、動作アルゴリズムの確立に資する。また、利用研究の面では、機能性有機分子の試作、機能性高分子含有イオン性液体の調査などを実施し、従来の単一粒子ナノ加工法によるナノ構造化試験を担当する。

2. 平成21年度(報告年度)の実施内容

2.1 実施計画

①高精度磁場・ビーム軌道解析技術の開発

サイクロトロン内のビーム切替条件に依存した磁場分布変動とビーム軌道への影響を明らかにするため、3次元磁場・熱構造解析コードを用いて主コイル及びトリムコイルからの熱伝導による磁極・鉄心構造の非線形的な変化等を詳細に解析し、短時間で磁場を安定化させ、磁場分布の再現性を高めるための電磁石励磁法や磁極・鉄心温度制御法などを検討する。

②新規な概念に基づく単一粒子ナノ加工法的高度化の研究

きわめて低い蒸気圧を示す液体を用い、真空中液体照射技術の実証を行い、この液体中に分散した高分子の分子間反応を利用して、単一粒子ナノ加工法により高分子ナノゲルの形成を行う。ターゲットとする高分子には主に生体適合性高分子材料を用い、環境応答特性、蛋白・抗体機能について明らかにする。

2.2 実施内容(成果)

① 高精度磁場・ビーム軌道解析技術の開発

3次元磁場・熱解析コードOPERA-3D/TOSCA/TEMPOを用いて、AVFサイクロトロン内のポールに巻かれた主コイルなどで発生した熱の熱伝導・熱輻射によるポールやヨークの温度上昇のシミュレーション計算を行った。その結果、メインコイルの至近距離にあるポール側面への熱輻射による温度上昇が最も時定数が短く、磁場の急激な変化をもたらす原因になりやすいこと、ポールの中心軸付近と外周に近い部分では温度上昇に差があるため、ポール及びスパイラル・セクターの温度分布が均一ではなく、場所による磁場分布の不均一な変化が生じやすいこと、ヨークを介した熱伝導による温度上昇の時定数は長いこと、長時間の磁場変化は側ヨーク部分の温度変化にも依存するこ

となどを明らかにした。図1に計算モデルの一例を、図2に経過時間毎の磁極の半径方向の温度分布を示す。これらの解析結果を踏まえ、短時間で磁場を安定化させ、磁場分布の再現性を高めるための電磁石励磁法や磁極・鉄心温度制御法などの開発に着手した。

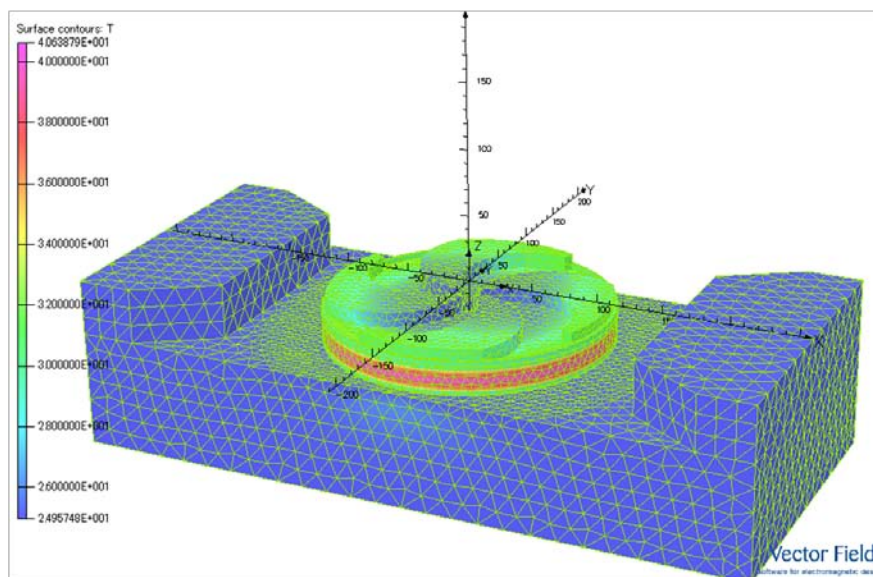


図1 AVFサイクロトロン磁極及び鉄心の熱解析に用いた計算モデルの例。

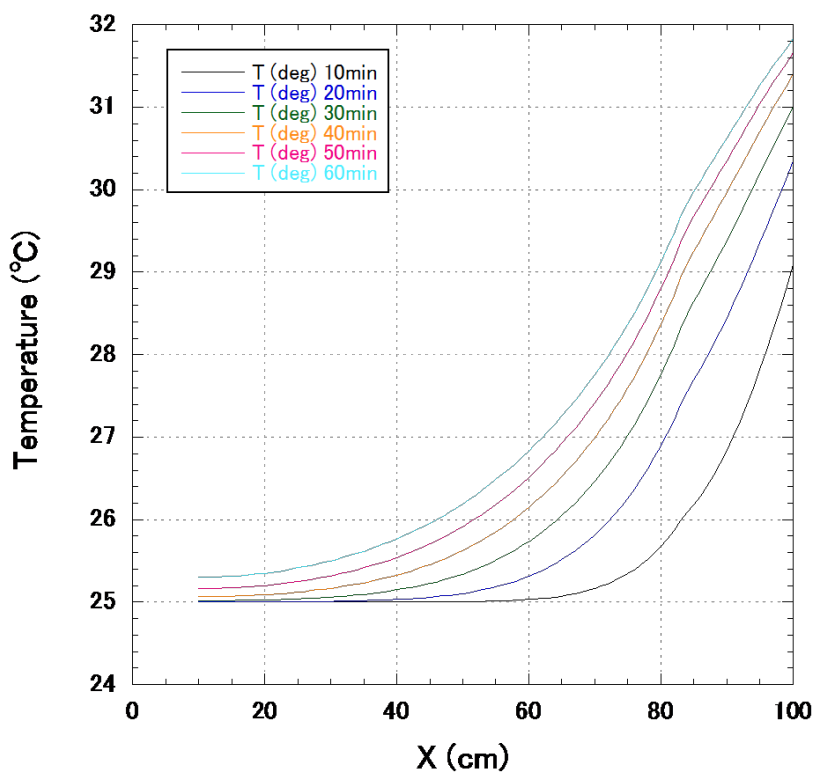


図2 メインコイルから $10\text{W}/\text{m}^3$ 、トリムコイルから $5\text{W}/\text{m}^3$ の発熱があった場合の磁極の半径方向の温度分布。経過時間毎に磁極の中心側と外周側で温度上昇や温度勾配が異なる。

②新規な概念に基づく単一粒子ナノ加工法の高度化の研究

イオン液体と呼ばれる常温常圧下液体状態である溶融塩をマトリックスとして用い、この単体、及び高分子のイオン液体溶液に対する高エネルギー量子入射によって、それぞれ液体をベースとした1次元ナノ構造体の形成・イオン液体を含有する高分子ナノゲルの形成に成功した。このナノゲル中の液体は、通常の水及び有機溶媒系に容易に交換可能であり、高度にサイズ制御されたナノゲルを、「真空下」「液体・溶液」の直接照射によって形成する手法の提案が可能となった。図3は、重合性イオン液体を真空中、直接液体イオン照射により形成したナノ構造体の原子間力顕微鏡像である。一方で蛋白質をベースとしたナノ構造体の形成に関して、牛・ヒト・卵アルブミンをベースとしたナノ構造体の形成を行い、このナノ構造中に、抗原・抗体反応の鍵過程であるアビジン・ビオチン分子の組み込みに成功した。この相互作用課程の利用により、蛋白質ナノワイヤーの表面多段階修飾が可能であることを見出し、形成された蛋白質1次元ナノ構造体にさまざまな機能の付与を開始した。

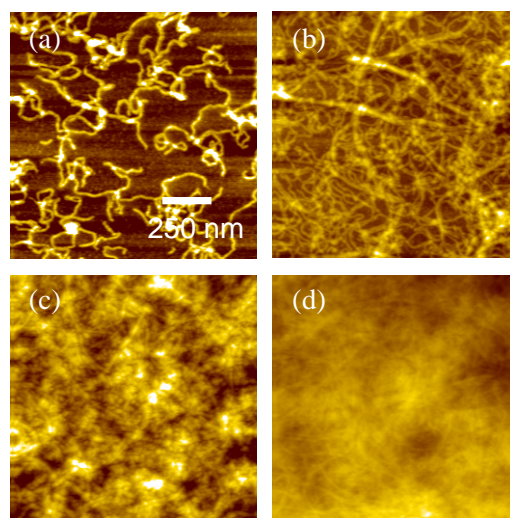


Fig. 3 AFM micrographs of 1-dimensional nanowires based on 1-butyl-3-vinyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (bim TFSI) produced by SPNT under vacuum condition. Images a-d were observed in the ionic liquid layer on Si substrate after irradiation of 450 MeV Xe ions at the fluence of (a) 0.50, (b) 3.0, (c) 7.0, and (d) 20×10^9 ions cm^{-2} , respectively. Development was carried out in ethanol for 10 min, and the images were captured under dry condition.

2. 3 成果の外部への発表

(1) 論文投稿 (国内/国外)

- 1) S. Kurashima, **M. Fukuda**, T. Yuyama, N. Miyawaki, H. Kashiwagi, S. Okumura, " Useful technique for analysis and control of the acceleration beam phase in the AVF cyclotron", *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 81, pp. 033306-1~7 (2010) (査読有)
- 2) H. Maeda, Y. Terashima, Y. Haketa, A. Asano, **S. Seki**, M. Shimizu, H. Mukaid, and K. Ohta, Discotic columnar mesophases derived from "rod-like" \square -conjugated anion-responsive acyclic oligopyrroles, *Chem. Commun.*, in press. (査読有)
- 3) Y. Hizume, K. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, **S. Seki**, and T. Aida, Chiroselective Assembly of a Chiral Porphyrin-Fullerene Dyad: Photoconductive Nanofiber with a Top -Class Ambipolar Charge-Carrier Mobility, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. (DOI: 10.1021/ja1014713). (査読有)
- 4) L. Chen, Y. Honsho, **S. Seki**, and D. Jiang, Light-Harvesting Conjugated Microporous Polymers: Rapid and Highly Efficient Flow of Light Energy with a Porous Polyphenylene

- Framework as Antenna, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. (DOI: 10.1021/ja100327h) (Selected as a cover picture) (査読有)
- 5) T. Umeyama, N. Tezuka, **S. Seki**, Y. Matano, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, V. N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, Y. Nakao, S. Sakaki, and H. Imahori, Selective Formation and Efficient Photocurrent Generation of [70]Fullerene-Single-Walled Carbon Nanotube Composites, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 1767-1770. (査読有)
 - 6) A. Saeki, **S. Seki**, Y. Shimizu, T. Yamao, and S. Hotta, Photogeneration of charge carrier correlated with amplified spontaneous emission in single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer, *J. Chem. Phys.*, **132** (2010) 134509-1-134509-7. (査読有)
 - 7) Y. He, Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, **S. Seki**, N. Ishii, and T. Aida, Hexabenzocoronene Graphitic Nanotube Appended with Dithienylethene Pendants: Photochromism for the Modulation of Photoconductivity, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 829-832. (Selected as a cover picture) (査読有)
 - 8) N. Tezuka, T. Umeyama, **S. Seki**, Y. Matano, M. Nishi, K. Hirao, and H. Imahori, Comparison of Cluster Formation, Film Structure, Microwave Conductivity, and Photoelectrochemical Properties of Composites Consisting of Single-Walled Carbon Nanotubes with C-60, C-70, and C-84, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2010) 3235-3247. (査読有)
 - 9) K. Nagashima, T. Yanagida, A. Klamchuen, M. Kanai, K. Oka, **S. Seki**, and T. Kawai, Interfacial effect on metal/oxide nanowire junctions, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 073110-1-073110-3. (査読有)
 - 10) Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, T. Minari, N. Ishii, A. Saeki, **S. Seki**, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, and T. Aida, Ambipolar-Transporting Coaxial Nanotubes with a Tailored Molecular Graphene–Fullerene Heterojunction, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **50** (2009) 21051-21056. (査読有)
 - 11) J. Terao, Y. Tanaka, S. Tsuda, N. Kambe, M. Taniguchi, T. Kawai, A. Saeki, and **S. Seki**, Insulated Molecular Wire with Highly Conductive π -Conjugated Polymer Core, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 18046-18047. (査読有)
 - 12) R. Charvet, S. Acharya, J. P. Hill, M. Akada, M. Liao, **S. Seki**, Y. Honsho, A. Saeki, and K. Ariga, Block-Copolymer-Nanowires with Discrete Domain Segregation and High Charge Mobility as Stacked p/n Heterojunction Arrays for Repeatable Photo-Current Switching, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 18030-18031. (査読有)
 - 13) H. Nobukuni, F. Tani, Y. Shimazaki, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Kojima, S. Fukuzumi, and **S. Seki**, Anisotropic High Electron Mobility and Photodynamics of a Self-Assembled Porphyrin Nanotube Including C₆₀ Molecules, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 19694-19699. (査読有)
 - 14) Md. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, **S. Seki**, S. Tagawa, and T. Aida, Bicontinuous Cubic' Liquid Crystalline Materials from Discotic Molecules: A Special Effect of Paraffinic Side Chains with Ionic Liquid Pendants, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 17722-17723. (査読有)
- 15) Y. Ie, M. Nitani, T. Uemura, Y. Tominari, J. Takeya, Y. Honsho, A. Saeki, **S. Seki**, and Yoshio Aso, Comprehensive Evaluation of Electron Mobility for a Trifluoroacetyl-Terminated Electronegative Conjugated Oligomer, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 17189-17193. (査読有)
 - 16) Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, T. Minari, K. Tsukagoshi, A. Saeki, **S. Seki**, S. Tagawa, and T. Aida, Charge Transport Properties of Hexabenzocoronene Nanotubes by Field Effect: Influence of the Oligoether Side Chains on the Mobility, *Chem. Lett.*, **38** (2009) 888-889. (査読有)
 - 17) S. Yagai, T. Kinoshita, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Honsho, and **S. Seki**, Interconvertible Oligothiophene Nanorods and Nanotapes with High Charge Carrier Mobilities, *Chem. Eur. J.*, **15** (2009) 9320-9324. (査読有)
 - 18) S. Saeki, S. I. Ohsaki, Y. Koizumi, and **S. Seki**, Impact of Side-Chain Length on Alternating Current Mobility of Charge Carrier in Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Films, *Synthetic Metal*, **159** (2009) 1800-1803. (査読有)
 - 19) Klamchuen, T. Yanagida, K. Nagashima, **S. Seki**, K. Oka, M. Taniguchi, and Tomoji Kawai, Importance of Doping Dynamics on Transport Properties of Sb-doped SnO₂ Nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 053105-1-053105-3. (査読有)
 - 20) Y. Tachibana, S. Makuta, Y. Otsuka, J. Terao, S. Tsuda, N. Kambe, **S. Seki**, and S. Kuwabata, Organic Conducting Wire Formation on a TiO₂ Nanocrystalline Structure: Towards Long-Lived Charge Separated Systems, *Chem. Comm.*, 2009, 4360-4362. (査読有)
 - 21) S. Watanabe, **S. Seki**, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tagawa, S. Tsukuda, and Shun-Ichiro Tanaka, Sugar Nanowires Based on Cyclodextrin Prepared by Single Particle Nano-fabrication Technique, *Radiat. Phys. Chem.*, **78** (2009) 1071-1075. (査読有)
 - 22) Y. Ohnishi, A. Saeki, **S. Seki**, and S. Tagawa, Conformational Relaxation of π -Conjugated Polymer Radical Anion on Picosecond Scale, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 204907-1-204907-6. (Selected for the June 1, 2009 issue of *Virtual Journal of Biological Physics Research*) (査読有)
 - 23) J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, A. Saeki, M. A. Alam, A. Kimoto, A. Kosaka, T. Fukushima, **S. Seki**, S. Tagawa, and T. Aida, Unusual Side Chain Effects on Charge-Carrier Lifetime in Discotic Liquid Crystals, *Chem. Asian J.*, **4** (2009) 846-880. (査読有)
 - 24) L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, **S. Seki**, H. Ihee, and D. Jiang, Noncovalently Netted, Photoconductive Sheets with Extremely High Carrier Mobility and Conduction Anisotropy from Triphenylene-Fused Metal Trigon Conjugates, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 7287-7292. (査読有)
 - 25) Y. Ie, T. Uto, A. Saeki, **S. Seki**, S. Tagawa, and Y. Aso, Photovoltaic performance and charge carrier mobility of dendritic oligothiophene bearing perylene bis(dicarboximide) groups, *Synthetic Metal*, **159** (2009) 797-801. (査読有)
 - 26) T. Kamiya, K. Takano, Y. Ishii, T. Satoh, M. Oikawa, T. Ohkubo, J. Haga, H. Nishikawa, Y.

- Furuta, N. Uchiya, **S. Seki**, and M. Sugimoto, Fabrication of Nanowires by Varying Energy Microbeam Lithography using Heavy Ions at the TIARA, *Nucl. Instr. Meth. B*, **267** (2009) 2317-2320. (査読有)
- 27) L. Chen, L. Wang, X. Gao, S. Nagase, Y. Honsho, A. Saeki, **S. Seki**, and D. Jiang, Noncovalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy, *Chem. Comm.*, (2009) 3119-3121. (査読有)
- 28) Y. Honsho, A. Asano, **S. Seki**, T. Sunagawa, and A. Saeki, Intramolecular Mobility of Holes along Rod-like Helical Si-backbones in Optically Active Polysilanes, *Synthetic Metal*, **159** (2009) 843-846. (査読有)

(2) 学会発表 (国内／国際)

- 29) S. Okumura, N. Miyawaki, T. Yuyama, T. Ishizaka, S. Kurashima, H. Kashiwagi, K. Yoshida, I. Ishibori, Y. Yuri, T. Nara, W. Yokota, **M. Fukuda**, T. Nakajima, “Magnetic field measurement system for quick change of the cyclotron magnetic field”, Proceedings of the 6th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Tokai, Japan, pp.572-574 (2009)
- 30) **M. Fukuda**, K. Hatanaka, T. Yorita, T. Saito, H. Tamura, M. Kibayashi, K. Nagayama, H. Okamura, A. Tamii, S. Morinobu, “Status of the RCNP cyclotron facility”, Proceedings of the 6th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Tokai, Japan, pp.22-24 (2009)
- 31) 福田光宏, 畑中吉治, 依田哲彦, 斎藤高嶺、田村仁志、木林満、倉島俊、宮脇信正、奥村進、横田渉, 「サイクロトロンにおける高調波電圧を用いた加速とその応用」、日本物理学会第 65 回年会、H22 年 3 月

2. 4 活動(運営委員会等の活動)

無し

2. 5 実施体制

別表 1 に記載

別表 1 平成 21 年度に於ける実施体制

研究項目	担当機関等	研究担当者
------	-------	-------

1. 高精度磁場・ビーム軌道解析技術の開発	大阪大学 核物理研究センター	◎福田 光宏
2. 新規な概念に基づく単一粒子ナノ加工法の高度化の研究	大阪大学 工学研究科応用化学専攻	◎関 修平

注1. ◎：課題代表者、○：サブテーマ代表者

注2. 本業務に携わっている方は、全て記入。