

粒子飛跡内固相重合を利用した高機能有機ナノマテリアルの開発

Development of high-performance organic nanomaterials by intra-track solid-state polymerization

信岡 正樹¹⁾ 河田 実里¹⁾ 坂口 周悟¹⁾ 出崎 亮²⁾ 越川 博²⁾
八巻 徹也²⁾ 関 修平¹⁾

Masaki NOBUOKA Minori KAWATA Shugo SAKAGUCHI Akira IDESAKI Hiroshi KOSHIKAWA
Tetsuya YAMAKI Shu SEKI

¹⁾京都大学 ²⁾量研

（概要）

高エネルギー荷電粒子照射と昇華単離による垂直配向ナノワイヤの開発をもとに、垂直配向ナノワイヤ集合構造を鍵とした表面増強ラマン散乱、並びにその作用機序をなすナノワイヤ中の電荷キャリアをもとにした電気伝導特性の評価について報告する。フラーレン分子から作成されたナノワイヤアレイに対しローダミン 6G 分子を吸着させ、ラマンスペクトルを測定した結果、金属ナノ構造に匹敵するラマン散乱増強が観測され、増強度はナノワイヤ集合構造に強く依存することが確認された。また、照射後のフラーレン薄膜中の入射方向に沿った電気伝導度を測定した結果、照射フルエンスに相関した電気伝導度の増大が確認され、フラーレンナノワイヤが高いキャリア密度に基づく電気伝導性を有していることが示唆された。

キーワード：ナノワイヤ、荷電粒子、固相重合、表面増ラマン散乱、電気伝導度

1. 目的

ナノワイヤ (NW) は一次元に制限された構造から、バルクでは見られない特異な物性を有する。無機 NW ではすでに応用を見据えた幅広い展開（不均一触媒、太陽電池、半導体デバイス等）がなされている一方で、有機 NW は構造的・機械的精密制御が困難な点において後塵を拝している。一次元ナノ構造体：ナノワイヤの特質を最大限に引き出すためには、その低次元性を基にした配向制御と三次元構造制御が鍵を握る。これを実現する手法として我々は、高エネルギー荷電粒子（MeV～GeV）によるエネルギー付与を化学反応に適用した、単一粒子誘発線形固相重合 (STLiP) 法を展開してきた¹⁾ (Figure 1)。粒子線を有機薄膜に照射することで、単一

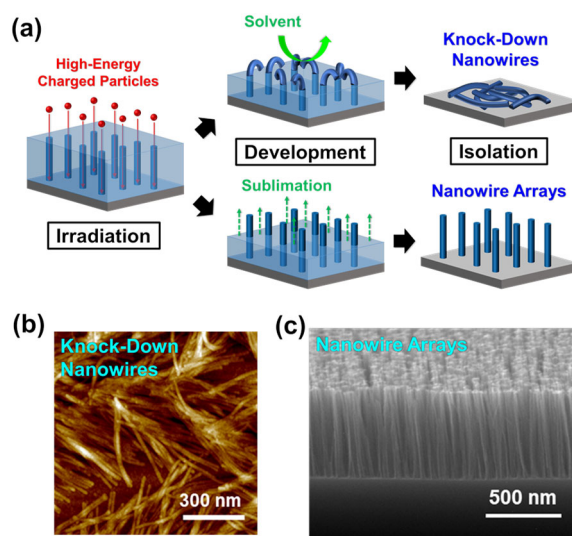


Figure 1. (a) Schematic illustration of fabrication organic nanowires by STLiP technique. (b) AFM image and (c) SEM image of C₆₀ nanowires, developed with solvent: wet-process and sublimation: dry-process, respectively.

粒子飛跡内に生成される励起・イオン化状態を基に分子重合／重合体架橋反応が進行し、飛跡に沿った一次元円柱領域がゲル化される。これを NW として単離するには、薄膜内の未反応部を除去する必要があるが、その手法によって得られる NW 構造体の形態は大きく異なる。リソグラフィーに着想を得た溶媒現像法（wet-process）では基板に寝そべった NW（Figure 1b）が得られるのに対して、我々は新たに低分子化合物の昇華性を利用した dry-process を報告した²。この手法は、照射粒子線の直進性を完全に反映した NW 配向性、いわゆるナノワイヤアレイ（NA）構造（Figure 1c）を与える。STLiP 法における NW 構造制御性は、NA 構造形成によって一つの結実を見た。

NA 構造の完全な配向性・均一性に着目すると、大きく 2 つの展開先が見えてくる。1）一次元配向性を利用した有機デバイスへの展開³、2）NW の考えられ得る最大の表面積を利用したセンシング分野への挑戦⁴である。本研究ではまず後者に注目し、NA 基板をセンシングチップとしたラマンセンシングを着想した。ラマン散乱は検出信号の強度が小さいことが課題であり、それを打破するために近年ではラマン増強現象を利用する手法が注目されている。その代表格が金属ナノ構造体を用いた表面増強ラマン散乱（SERS）効果であり、その増強度の高さから生体分野への応用や単一分子分光の手法として利用される⁵。一方、本研究では NA 基板をセンシングチップとすることで、蛍光分子ローダミン 6G（R6G）の散乱強度を SERS に匹敵する増強度で観測した。金属の性質に由来する SERS に対して、有機 NA 基板は異なる動作原理に基づいている可能性を示し、金属を用いないメタルフリーラマンセンシングへの活路を拓く。

2. 実施方法

量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロンにより生成された 450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ ビームを使用した。洗浄処理したシリコン（Si）基板、石英基板および ITO ガラス基板上に原料低分子化合物を真空蒸着により成膜した後、高真空下（ $\sim 10^{-4}$ Pa）でイオンビームを照射した。照射面内密度（フルエンス）は $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で変調した。その後、高真空下の加熱により未反応部を除去（昇華現像）することで、NA の単離を行った。また、今回示した溶媒現像 NW は、照射後のフラーレン C_{60} 薄膜を 1,2-dichlorobenzene に浸漬／乾燥して得られた。NW の形態評価は走査型電子顕微鏡（SEM）と原子間力顕微鏡（AFM）を用いた。得られた NA 基板および参照基板をラマンセンシングのターゲットとする R6G の一定濃度（0.1 μM ～100 μM ）水溶液に 1 分間浸漬／乾燥後、（顕微）ラマン分光測定（励起波長：532 nm、レーザー出力：0.6 mW、露光時間：1 s、積算回数：32 回）を行った。

3. 結果及び考察、今後の展開等

3-1. NA による増強ラマン効果
作製した C_{60} NA 基板（NW 長：100 nm、フルエンス： $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ）と参照基板として Si 基板単体、粒子線照射前の C_{60} 薄膜、それぞれの R6G 溶液（10 μM ）への浸漬前後におけるラマンスペクト

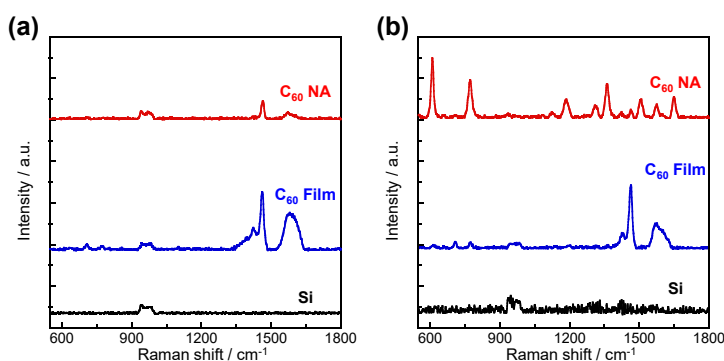


Figure 2. Raman spectra of C_{60} NA (nanowire length: 100 nm), a C_{60} film (thickness: 100 nm), and Si substrate, (a) before and (b) after immersion in 10 μM R6G solution. Excitation wavelength: 532 nm, integration time: 1 s, optical power: 0.6 mW.

ルを Figure 2 に示す。Si 基板、薄膜ではスペクトルに大きな変化は見られないが、NA 基板において特異なピークの出現を観測した。R6G は SERS のターゲット分子として比較的良好に用いられ、既報と今回の観測ピークの帰属はよく一致している⁶。また、NA 基板のみがラマン散乱信号の増強を与えることから、NA が R6G によるラマン散乱信号増強過程にお

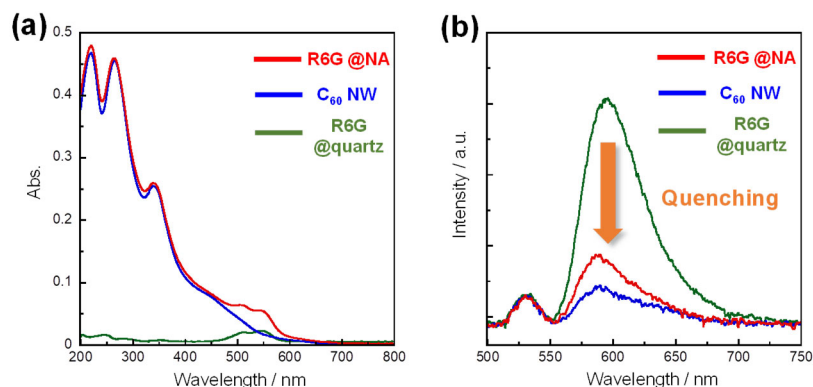


Figure 3. (a) UV-vis-NIR absorption and (b) fluorescence spectra of R6G@C₆₀ NA, C₆₀ NA, and R6G@quartz. (b) Excitation wavelength: 532 nm. This C₆₀ NA (100 nm, $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) on quartz substrate was dipped in 10 μM R6G solution.

ける鍵構造であることも明確に示唆している。金属 SERS の増強度は一般的に 10^5 程度であるが、本研究の NA チップでは、金属を全く用いない構造でありながら、これに匹敵する増強度を示した。また、R6G 溶液の検出限界濃度は 100 nM 程度と見積もることができ、既存の分析手法と比較しても十分に優越したセンシング能を有している。

3-2. 動作原理の考察

SERS の動作原理は、1) 物理効果：金属ナノ構造体内の伝導電子による表面プラズモン共鳴に誘起された電場増強と 2) 化学効果：ターゲット分子と金属ナノ構造体間の電荷移動による共鳴効果、の協奏とされている⁷。一方、2) のファクターは有機材料が得意とする領域であるため、有機系においても増強ラマン現象の発現が期待でき、実際この原理に基づく実験的・理論的報告がなされている^{8,9}。そこで、NA チップ系において電荷移動相互作用が働いていることを吸収スペクトル・蛍光スペクトルから実証した (Figure 3)。

R6G 溶液浸漬後の石英基板上 NA の吸収スペクトルにより、NA への吸着量は石英基板への吸着量の 3 倍程度と見積もられる。一方、蛍光スペクトルより、R6G の蛍光が NA 系において大きく消光している。この結果から、R6G の励起状態を介した電荷移動遷移状態を中間状態とする共鳴ラマン散乱効果であると結論付けられた。加えて、一般的に、発光過程は微弱信号を読み取るラマン散乱の阻害要素となるため、NA チップにおける消光を利用することで、生体分子に対する蛍光プローブを定量的かつ鋭敏に検出することが可能である。

3-3. NW 一次元方向への電荷輸送特性評価

NW 構造、並びに NA における伝導電子の存在は、共鳴ラマン散乱増強の制御性を担保し、また電流信号をもとにしたセンシング特性の複合化においても鍵となる。本項では、金薄膜上に 350 nm 堆積させた C₆₀ 薄膜に、照射線量 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で粒子線を照射し、上部に銀ペーストを塗布した素子を作

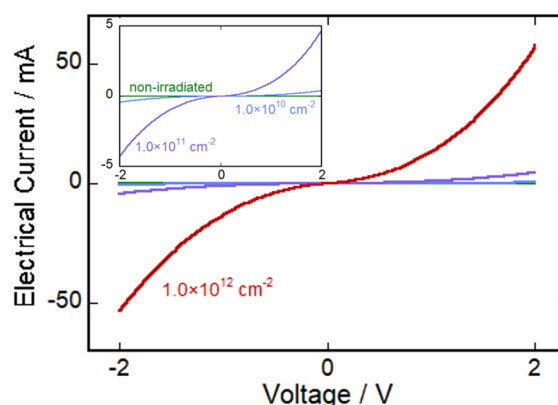


Figure 4. Conductivity measurement of non-irradiated and irradiated C₆₀ film with fluence at 1.0×10^{10} , 1.0×10^{11} , $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

成して伝導特性評価を行った。Figure 4 は、金薄膜と銀ペーストとの 2 端子間に直流電圧をかけ、電流を測定した際に観測された I - V 特性を、未照射参照試料と比較したものである。照射後の顕著な電気伝導度上昇が確認され、照射線量を 1.0×10^{11} から $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と上昇させるに伴い、電気伝導度は照射線量、ひいてはこれを正確に反映するナノワイヤの面内密度にほぼ線形に依存することが確認された。また、 C_{60} 薄膜に、銀ペーストにより面積の異なる複数の上部電極を作成し、それぞれの電極を使用して同様の測定を行ったところ、電気伝導度は上部電極の面積に比例していることが確認された。この結果から、ナノワイヤ中の電気伝導が高い均一性を有していると示唆される。

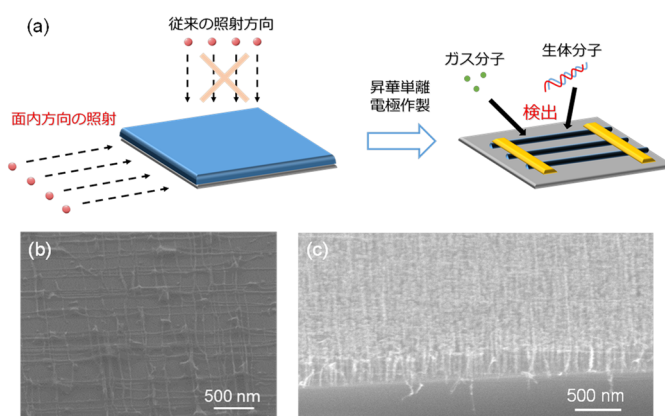


Figure 5. (a) Schematic illustration of novel nanowire sensor by well-aligned nanowires with ultra-high aspect ratio. SEM images of nanowires fabricated by (b) 2D direction and (c) 3D direction.

3-4. 今後の展開

垂直配向ナノワイヤを足場とした SERS Platform およびナノワイヤ電気伝導特性評価の検証は、ナノワイヤ構造の特長である巨大比表面積・一次元配向をともに巨視的に制御・利用可能であることを強く示唆する一方で、センシングデバイスへの展開において、高感度化の観点では未だ課題も存在する。ナノワイヤのアスペクト比はこの比表面積の拡張に直結し、例えば本研究で用いた ^{129}Xe イオンの飛程はおおよそ数十マイクロメートル（有機分子を対象とした場合）であるため、原理的には 1000 を超えるアスペクト比を有するナノワイヤの形成も可能と予測される。従来の STLiP 法ではナノワイヤの長さは出発薄膜の膜厚によって規定されるが、昇華性分子の気相成長薄膜作製においては事実上、堆積膜厚に上限が存在する。そこで、従来の面外方向から面内方向へ入射粒子の運動量を制御してナノワイヤ形成を行ったところ、10 マイクロメートルを超えるナノワイヤの形成が容易に確認された。また昇華法単離によって照射粒子の飛跡を固定・反映させることで二次元・三次元に構築されたナノワイヤ集合体の形成も行った（Figure 5）。このようにして、垂直配向ナノワイヤの配向性を保持しながらナノワイヤアスペクト比およびナノワイヤ表面積の飛躍的な増大を実現であること、またその高次構造制御が可能であることが明らかとなった。

4. 引用(参照)文献等

- [1] A. Horio, et al. *Nanoscale* **2016**, 8, 14925.
- [2] K. Kamiya, et al. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 4025.
- [3] A. I. Hochbaum, et al. *Nano Lett.* **2005**, 5, 457.
- [4] P. Offermans, et al. *Nano Lett.* **2010**, 10, 2412.
- [5] J. Langer, et al. *ACS Nano* **2020**, 14, 28.
- [6] A. M. Michaels, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932.
- [7] A. Otto, et al. *J. Phys.; Condens. Matter* **1992**, 4, 1143.
- [8] X. Li, et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25112.
- [9] N. Chen, et al. *Nat Commun.* **2020**, 11, 4772.