

## 自立有機ナノワイヤの構築と汎用反応場としての機能開拓

Building Free-Standing Organic Nanowires and Pioneering Their Functions as Universal Reaction Fields

信岡 正樹<sup>1)</sup>, 坂口 周吾<sup>1)</sup>, 河田 実里<sup>1)</sup>, 櫻井 庸明<sup>2)</sup>, 出崎 亮<sup>1)</sup>,  
越川 博<sup>3)</sup>, 杉本 雅樹<sup>3)</sup>, 関 修平<sup>1)</sup>

Masaki NOBUOKA, Shugo SAKAGUCHI, Minori KAWATA, Tsuneaki SAKURAI, Akira IDESAKI,  
Hiroshi KOSHIKAWA, Masaki SUGIMOTO, Shu SEKI

<sup>1)</sup> 京都大学      <sup>2)</sup> 京都工芸繊維大学      <sup>3)</sup> 量研高崎

### （概要）

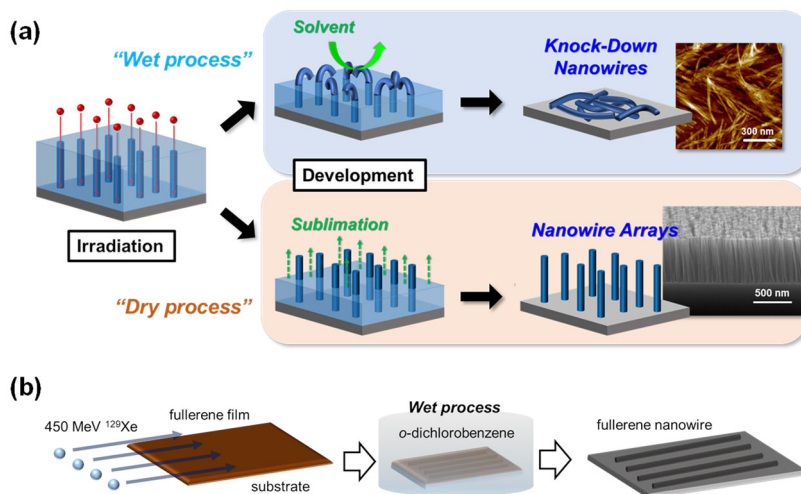
MeV オーダーの高エネルギー荷電粒子線を有機薄膜材料に照射することで、粒子の飛跡に沿った円筒状空間：イオントラック内に局所的かつ高密度にエネルギーが付与され、固相重合反応が進行する。薄膜内に創成された一次元ナノ構造体は、現像過程を経て単離することで、有機低分子ベースナノワイヤとして得られる。本研究では、有機ナノワイヤを高指向性キャリア伝導パスとみなし、初期段階としてその電気伝導性評価を行った。絶縁有機薄膜への粒子線照射により電気伝導度の大幅な向上が確認されたことから、電子が選択的にナノワイヤを伝導すると結論づけられた。一方、粒子線の照射方向をコントロールすることで、エネルギー的に形成限界に相当する長大ナノワイヤを作製した。加えて、電界効果トランジスタによる電気伝導度を評価することで、有機ナノワイヤ中構成分子を介したホッピング伝導が優勢であることが示唆された。

**キーワード：**高エネルギー荷電粒子、単一粒子誘発固相重合法、ナノワイヤ、低分子有機材料

### 1. 目的

半導体ナノワイヤは、ナノ空間における幾何学的一次元性を鍵とする新たな材料として注目されている。特に、一次元方向に制限された構造は、その軸方向に沿った伝導パスを担うとみなせ、昨今、ナノテクノロジーの発展とともにデバイスの微小化が進む中、電子や熱といったキャリアの輸送性を選択的かつ一方に固定できる一次元ナノ材料のデバイス応用が今後期待される。

我々の研究グループでは、高エネルギー荷電粒子線を用いた有機材料の微細加工法として単一粒子誘発固相重合（Single-particle Triggered Linear Polymerization: STLIP）法を展開してきた。高エネルギー荷電粒子を有機薄膜に照射すると、イオンの飛跡に沿ったイオントラック内でのみ化学反応を誘起できることを利用して、太さが 10 nm 以下の有機

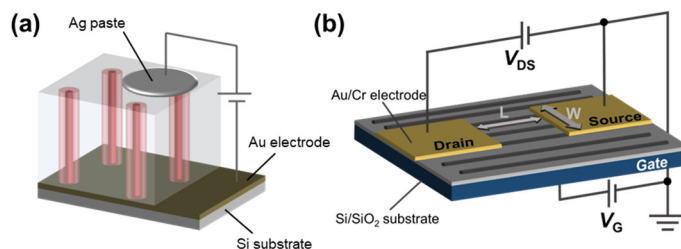


**Fig. 1. Schematic illustration of organic nanowire fabrication method via irradiation of high-energy charged particles: STLIP protocol.** (a) The conventional nanowire fabrication uses two types of development methods (wet- and dry-process). These development methods form separate nanowire assemblies, corresponding to lying nanowires and vertically oriented nanowires, respectively. (b) Ultralong nanowire arrays were prepared by in-plane irradiation to substrates. The AFM images show perfect alignment of nanowires.

分子ベースナノワイヤを形成できる。この有機ナノワイヤは液相または加熱処理を施すことで単離でき、その単離プロセス（現像）によって得られるナノワイヤの立体配置が大きく異なる（Fig. 1(a)）<sup>[1]</sup>。溶媒現像では支持基板に対してナノワイヤが寝そべった二次元配置をとるが、昇華現像ではナノワイヤが自立した垂直配向ナノワイヤが得られる。後者では一次元整列性が確保されるのに対して、前者は溶媒の表面張力によりランダムに配置されてしまう。そこで、イオンビームを薄膜基板に対して水平に照射することで、本手法の限界長に達する非常に長いナノワイヤを二次元平面内に配列させることに成功した（Fig. 1(b)）。本研究では、配向した2種類のナノワイヤアレイ基板をそれぞれ垂直型、水平型として、有機ナノワイヤ中の電気伝導性評価およびその伝導機構の調査を行った。

## 2. 実施方法

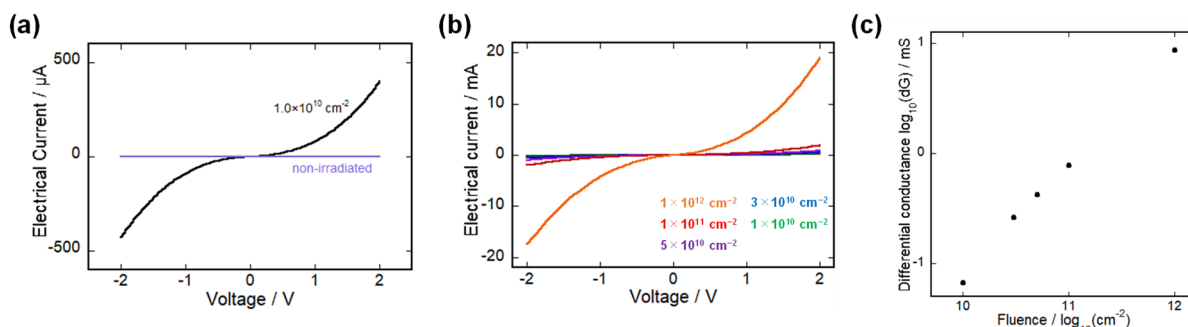
垂直型素子および水平型素子の作製法についてそれぞれ順に示す（Fig. 2）。垂直型の照射試料は、Si基板を2-propanolにより超音波洗浄し、酸素プラズマ処理後、基板上にAu（50 nm）および原料有機分子（数100 nm）を順に真空蒸着することで作製した。照射イオンビームは、量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロンにより生成された450 MeV  $^{129}\text{Xe}^{23+}$ を使用した。高真空中（ $\sim 10^{-4}$  Pa）でイオンビームをフラーレン  $\text{C}_{60}$  薄膜に対して垂直に照射した。入射面内密度は  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の範囲に制御した。一方、チタニルフタロシアニン（TiOPc）と  $\text{C}_{60}$  の積層膜を蒸着により作製し、同様にイオン照射したものも用意した。ここで、いずれの垂直型もナノワイヤとして単離せず、ナノワイヤ構造体が薄膜中に埋め込まれた状態であることを注意されたい。下部電極をAu、上部電極をAgペーストとして、上部、下部の平行平板電極間に直流電圧を印加する2端子電気伝導度測定を行った。水平型試料は、洗浄処理済みの200 nm酸化被膜付きPドープSi（N型）基板上に  $\text{C}_{60}$  薄膜を形成し、上記と同様イオンビーム条件で基板に対する水平照射を行った。*o*-dichlorobenzene（ODCB）で溶媒現像することで、未照射部位の除去およびナノワイヤの単離を行った。フォトリソグラフィーによって、ナノワイヤの両末端上にAu/Cr電極を配置することで、簡易の電界効果トランジスタ（FET）素子を作製し、電気伝導度測定を行った。加えて、低温（ $\sim 50 \text{ K}$ ）までの温度依存電流特性を測定した。一方、石英基板上に同様の水平型を作製し、時間分解マイクロ波分光（TRMC）測定することで非接触法による電気伝導度評価を実施した。



**Fig. 2. Schematic illustration of the organic nanowire devices.** (a) The vertical device of irradiated organic films. (b) The lateral device as the back-gated FET configuration.

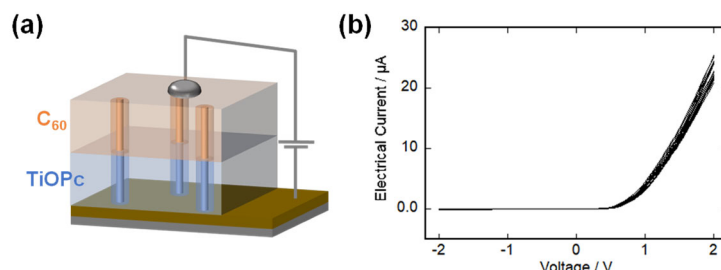
## 3. 結果及び考察、今後の展開等

$\text{C}_{60}$ を原料とする垂直型デバイス（ $\text{C}_{60}$ 膜厚：400 nm）に関して、照射フルエンスの変調（ $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ）による電流－電圧（ $I$ - $V$ ）特性変化をFig. 3に示す。Fig. 3(a)は、絶縁体である  $\text{C}_{60}$  薄膜がイオンビームの照射によって半導体としての電気伝導性を示したことを表している。また、ナノワイヤの面内密度、



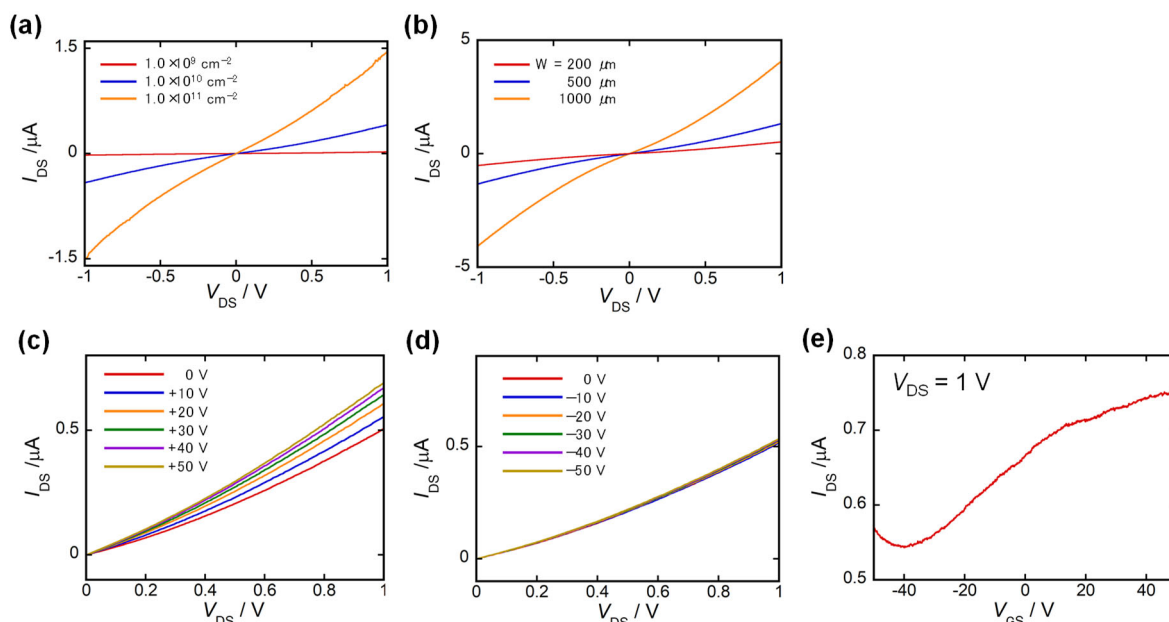
**Fig. 3. Electrical conductivity profiles of irradiated  $\text{C}_{60}$  films at the various fluence (vertical device).**  $I$ - $V$  characteristic of (a) non-irradiated films and irradiated one at the fluence of  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , and (b) irradiated films at the fluence of  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ -  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . (c) The plots of differential conductance at 1 V versus every fluence.

つまり照射イオンのフルエンスに対する電気伝導度依存性を測定したところ、フルエンスの増加に伴う電流の増加を確認した（Fig 3(b)）。印加電圧 1 V に対する微分コンダクタンスを対数プロットから、両者は完全な比例関係にある（Fig 3(c)）。一般的にキャリア注入されていない有機化合物の電気伝導度は非常に低いため、これらの結果から、イオンビームによって薄膜内で形成された一次元ナノワイヤがキャリアの伝導パスを果たしていると考えられる。STLiP 法の利点の一つとして、照射膜を積層化することで異種材料が連結したヘテロ接合ナノワイヤが得られることが挙げられる<sup>[1,2]</sup>。このようなヘテロ接合系は、最も基本的な素子システムの一つであり、実用上ダイオードに適用される。そこで、上記同様の支持基板電極上に TiOPc と C<sub>60</sub> を順に 600 nm 真空蒸着することで積層膜を作製し、イオンビームを照射した。その後、電気特性も同様に測定した（Fig. 4）。ここで、TiOPc と C<sub>60</sub> はいずれも典型的な有機半導体で、それぞれ n 型、p 型である。Fig. 4(b) に示すように、電流が一定方向にのみ流れる整流作用が観測されたことから、連結部における pn 接合界面でのキャリアの授受が効率的に行われていることがうかがえる。以上より、原料絶縁薄膜が、高エネルギー荷電粒子の照射によって形成された一次元ナノ構造体を通して、電気伝導性を獲得したと結論付けられる。



**Fig. 4. Electrical conductivity in pn junction nanowire devices.** (a) Schematic illustration of the irradiated bilayer (C<sub>60</sub>-TiOPc) device. (b) *I*-*V* characteristic of the bilayer film at the fluence of  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

次に水平型デバイスについて述べていく。N 型 Si 基板上に膜厚 300 nm の C<sub>60</sub> 薄膜を作製し、基板に対して水平方向からイオンビームを照射した。ODCB で溶媒現像してナノワイヤを単離した後、フォトリソグラフィによって Au/Cr 電極を Fig. 2(b) のように配置した。これらのソース・ドレイン電極間のギャップサイズ (*L*) は 5 μm に固定し、一方、電極の幅 (*W*) は 100, 200, 500, 1000 μm で変調した。この FET 素子の電気特性を測定した（Fig. 5）。*L* = 5 μm, *W* = 200 μm の素子に対するフルエンス依存性を Fig. 5(a) に、*L* = 5 μm, フルエンス :  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  の素子に対する *W* 依存性を Fig. 5(b) に示す。いずれも、ナノワイヤの本数の増加に伴い電流が増加することを示しており、ナノワイヤが電気伝導性に関して高い均一性、独立性を有していることを示す結果である。また、Fig. 5(c,d) はゲート電圧をそれぞれ -50 V ~ 50 V とした際の、ドレイン・ソース間の電流電圧特性であり、Fig. 5(f) はドレイン電圧 (*V*<sub>DS</sub>) を 1 V に固定して測定した伝達特性のグラフである。Fig 5(c) で正バイアスの増加に伴いドレイン電流 (*I*<sub>DS</sub>) が増加した一方、Fig 5(d) が示



**Fig. 5. Electrical conductivity profiles of C<sub>60</sub> nanowire array (lateral device).** (a) *I*-*V* characteristic of C<sub>60</sub> nanowire arrays at the various fluence. The electrode width *W* was 200 μm. (b) *I*-*V* characteristic of C<sub>60</sub> nanowire arrays with the various *W*. The nanowires were fabricated at the fluence of  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . (c, d) *I*-*V* curves with various gating voltages from 0 to 50 V and from 0 to -50 V. (e) Measured transfer curve with *V*<sub>DS</sub> fixed to 1 V. The fluence and *W* were  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  and 200 μm, respectively in (c, d).



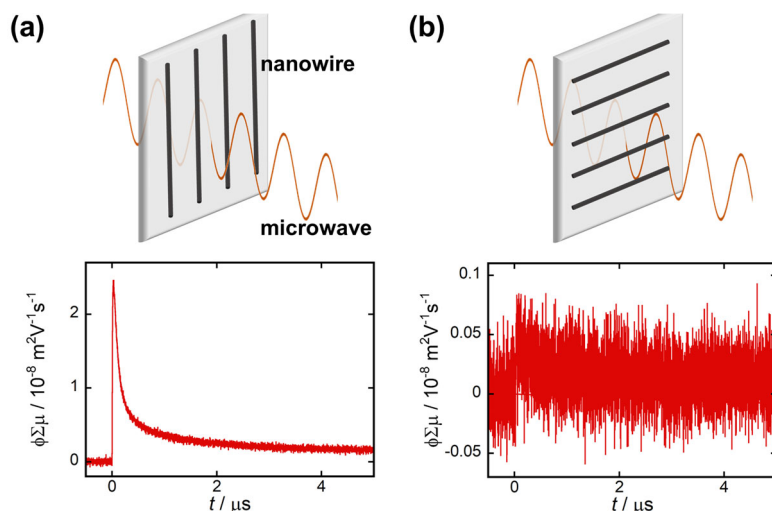
ように負バイアスではほとんど変化しなかった。この挙動は典型的な n 型半導体のものであり、C<sub>60</sub> ナノワイヤの伝導キャリアが電子であることを表している。0.1 V 以下の領域ではほぼ線形領域であったため、ソース・ドレイン電極間に存在したナノワイヤの本数をもとに、C<sub>60</sub> ナノワイヤの抵抗率を 0.13 Ω m と算出した。この値はまさしく半導体領域のものであり、シリコン (Si) の 4 桁程度小さく、ゲルマニウム (Ge) と同程度である。一方、今回の測定では *I-V* カーブにおける飽和領域は観測できなかった。この要因の一つとして、基板とナノワイヤの接触抵抗の存在が推測される。そこで、我々のグループで展開する時間分解マイクロ波分光法 (TRMC) を用いて、電気伝導度を測定した (Fig. 6)。この手法は、電気伝導度測定として主流なプローブ法とは異なり、マイクロ波を励起光として照射することでサンプル中のキャリア移動度を非接触に測定できる。Fig. 6 に示すように、ナノワイヤアレイの配向に対して、異方伝導性が見られ、ナノワイヤの一元方向に対するキャリアの移動効率が非常に高いことを示した。

最後に水平型デバイスについて、温度を 300~50 K で変調して電気伝導度を測定した (Fig. 7)。Fig. 7(a) に示すように、温度の低下とともに抵抗の上昇する一般的な半導体挙動である。ここで、本手法の有機ナノワイヤは形成原理上、原料分子が化学結合することで形成したオリゴマーが複雑に絡み合っているため、結晶性は低くアモルファスになっていると考えられる。そのため、キャリアの伝導機構はホッピング伝導が優勢であると推測される。この仮定のもと、比較的高温領域 (200~300 K) ではホッピング伝導の温度依存性をアレニウスプロットにより近似できた。一方、低温領域 (50~200 K) では線形から外れた。また、Fig 7(b) より、温度低下とともに非オーミックな挙動となっていることから、ホッピング伝導に要するエネルギーの供給源が熱ではなく電場である、電界駆動ホッピング伝導であることが示唆された。

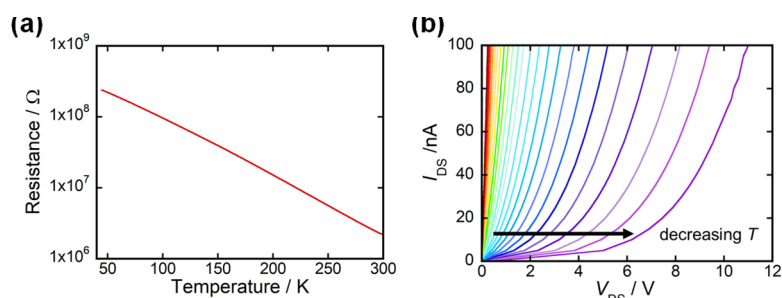
今後の展開としては、本研究で得られた知見をもとに更なる電気特性の評価を行っていく予定である。特に、本研究では C<sub>60</sub> をベースとしたナノワイヤ系であったが、STLiP 法の強みはその材料選択性の豊富さにある。有機低分子から始まり高分子に至るまで、広範な原料分子をベースにノワイヤ作製が可能であるため、本手法を任意の電気特性を引き出す汎用ナノテクノロジーに昇華させることを目的とする。

#### 4. 引用(参照)文献等

- [1] K. Kamiya, K. Kazuto, M. Nobuoka, S. Sakaguchi, T. Sakurai, M. Kawata, Y. Tsutsui, M. Suda, A. Idesaki, H. Koshikawa, M. Sugimoto, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, S. Seki. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4025.
- [2] M. Nobuoka, K. Kamiya, S. Sakaguchi, A. Idesaki, T. Yamaki, T. Sakurai, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2021**, *34*, 167.
- [3] S. Seki, A. Saeki, T. Sakurai, D. Sakamaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11093.



**Fig. 6. Transient conductivity of C<sub>60</sub> nanowires excited at 355 nm, 10 mJ cm<sup>-2</sup>.** The nanowires were fabricated by irradiation at the fluence of 1×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>. Top figures illustrate the configuration of the nanowires and microwave where the nanowires are (a) parallel and (b) perpendicular to the microwave oscillation.



**Fig. 7. Temperature-dependent electrical properties of C<sub>60</sub> nanowires.** (a) Resistance of C<sub>60</sub> nanowires plotted against temperature (50-300 K). The nanowires were fabricated by irradiation at the fluence of 1×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>. The electrode width *W* was 200 μm. (b) *I*<sub>DS</sub>-*V*<sub>DS</sub> curves at the different temperatures from 50 to 300 K in steps of 10 K.