課題番号 <u>2023A-C03</u> 利用区分 成果公開(学術)

ハイブリッド有機ナノワイヤの構築と汎用反応場としての機能開拓 英文利用課題名

関 修平¹⁾ 信岡正樹¹⁾ 筒井祐介¹⁾ 櫻井庸明³⁾ 出崎亮³⁾ 越川博³⁾

Shu SEKI Masaki NOBUOKA Yusuke TSUTSUI Tsuneaki SAKURAI Akira IDESAKI Hiroshi KOSHIKAWA

¹⁾ 京都大学²⁾ 京都工芸繊維大学³⁾ 量研

(概要)

本研究「超高アスペクト自立型ナノワイヤセンサ:単一粒子反応による対称性の破れへの 挑戦」では、加速器により生成した高い運動エネルギーと運動量を有する荷電粒子が物質 中を通過する際、超微細な1次元領域で誘発する化学反応に着目し、100を超える超高 アスペクト比の自立型ナノワイヤをもとに、1)昇華可能な有機分子を自由に選択し、この 薄膜への粒子線照射により、自立型ナノワイヤの形成ならびにその多段構造制御に成功し た.2)超高アスペクト自立型ナノワイヤ "叢"による活性界面最大化により分子吸着特性 の制御とセンシング応用に成功した.3)電子機能性ナノワイヤもとにした伝導性ナノワイ ヤの形成に成功した.

<u>キーワード</u>:超高アスペクト,ナノワイヤ,センサ,Raman,クラスタ,ナノ構造

1. 目的

本研究は、SPNT・STLiP 法という自由選択性の高い微細加工技術(挑戦性の根源)をもとに、新た な機能性材料およびその応用展開(未来に向けた挑戦)を目指した.まず、ナノワイヤアレイの持 つ最大化された比表面積を利用することで、ラマン分光による超高感度検出と超広ダイナミックレ ンジ(複合出力で連続8桁以上)を協奏させた自立型ナノワイヤセンサアレイを構築することとし た.加えて、その動作原理の調査とともに、任意の材料選択によってセンサとしての最適化を図っ た.一方、FET センサにおける展開は、本手法で作製する有機ナノワイヤの電気伝導度調査を端緒 とした.絶縁性の原料有機材料がナノワイヤ化により電気伝導性を獲得しうることは申請者は以前 より確認しており、その現象論的な詳細な調査および FET センサへの昇華を目指した基盤作りを目 的とした.

2. 実施方法

加速器施設(国内:量子科学技術研究開発機構(QST) 高崎量子技術基盤研究所,ドイツ:GSI,インド: IUAC)による各種高エネルギーイオンビームを複合的かつ選択的に使用することで,それぞれの機能化に 適したナノワイヤアレイの作製を行った.具体的には、スピンコート法や真空蒸着法で作製した有機薄膜 に対して上記イオンビームを照射した後、ナノワイヤとして単離することでナノワイヤアレイ基板を得た. 単離操作は、申請者が以前報告した昇華プロセスおよび溶液プロセスを用いた.研究項目1)ラマンセンサ, では分光測定に有利になるよう最大比表面積を有する自立型ナノワイヤセンサアレイを用いて、分析多少 物質の測定信号増強をラマン分光によりモニタリングした.研究項目2)FET センサ、では2次元ナノワイ ヤアレイ基板およびFET デバイスの作製、その電気特性の評価を行った.いずれも有機ナノワイヤ作製手 法であった SPNT・STLiP 法を、応用展開を見据えた機能性材料および技術開発に昇華するという、基礎研 究から応用研究に至る実験の一連性を備えた研究課題である.

3. 結果及び考察、今後の展開等

研究項目1)

有機ナノワイヤ作製手法の概念を Fig.1 に示す. ここではフラーレン C₆₀ を原料としており, C₆₀ 薄膜に高 エネルギーイオンビームに照射することで, 1 つのイオンが 1 本のナノワイヤを形成する. 溶液プロセスで は,洗浄溶媒の表面張力によりナノワイヤ同士または支持基板と接着し, 2 次元的にランダム集積する. – 方,真空加熱による昇華プロセスではナノワイヤ同士が凝集することなく, 3 次元配置を維持した自立ナノ ワイヤアレイを形成する. ラマンセンサの動作原理は専ら表面増 強ラマン散乱 (SERS) に起因し, そのプラ ットフォームも Au, Ag などの金属ナノ粒 子に依存している. 一方, 近年, 有機材料 をベースにしたメタルフリーで動作する 増強ラマン現象が確認されており, 特に生 体物質を対象とするバイオセンシングに おいて新たなプラットフォームとして注 目されている. しかし, 有機ナノ材料は高. 集積の難しさから, その報告例は多くない. 本研究項目では, 金属 SERS を超える代替 プラットフォームをメタルフリーで提供 することを目指した.

本研究項目では、最大比表面積を有する 自立ナノワイヤアレイを使用した. 測定対 象は増強ラマンでよく用いられるローダ ミン 6G (R6G), クリスタルバイオレット (CV)を選択した. C₆₀ナノワイヤアレイ 基板を R6G 水溶液に浸漬し, 乾燥後, 顕微 ラマン測定(励起光波長:532 nm)により アレイ基板上の信号強度を観測した、比較 参照として,C‰薄膜,支持 Si 基板単体を 用意した. Fig. 2 にその結果を示す. ナノ ワイヤアレイ基板においてのみ著しいピ ークの増強が確認できた. これはアレイ基 板のもつ巨大比表面積によるものである. また,アレイの構造的因子(ナノワイヤ長, ナノワイヤ本数)による調査から、ナノワ イヤ同士が寄り添うように凝集すること で分析対象が空間的に高密度に集積する ホットスポットが存在することを示した. アレイ基板による最大増強度は~104に達し 既存のメタルフリー増強ラマンのなかで も上位に位置する。加えて、検出限界濃度

も1μM であり,生体物質を対象とする可能性を示した. さらに, R6G および CV を真空蒸着法により,単 分子相当量の1Åまたは2Åだけアレイ基板に吸着させることで検出精度を確認した. この手法ではナノ ワイヤ同士が凝集するホットスポットを形成しない. Fig.3に示すように,極少量でも十分に検出する潜在 性をアレイ基板は有しており,その増強度が~10²であったことからホットスポットの影響は2桁程度と見 積もることができた.一方,本現象の動作原理の検証も行い,従来のメタルフリーSERS と同様の,ナノワ イヤとターゲット間の電荷移動相互作用(化学

1 マとダーケット間の電荷移動相互作用(化学 的因子)であると結論付けた.それに基づき, C₆₀ 以外の数種類の有機材料をベースとしたナ ノワイヤアレイ基板を作製し,同様の実験を行 うことで,増強度の明確な差の観測にも成功した.

以上から、ナノワイヤアレイ基板におけるラ マンセンシングでは、従来の化学的因子に基づ くものの、ホットスポット形成による構造因子 が加わることで、金属 SERS に迫る増強度を達 成できたと考える、現在、論文執筆を進めてお り、今後は、より汎用センシングプラットフォ ームに昇華することを目指す。

研究項目2)

有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



Fig. 1. Schematic illustration of organic nanowire fabrication method via irradiation of high-energy charged particles: STLiP/SPNT protocol. The nanowire fabrication uses two types of development methods (wet- and/or dry-process). These development methods form separate nanowire assemblies, corresponding to lying nanowires and vertically oriented



Fig. 2. Raman spectra enhanced by nanowire array substrates. Raman spectra of R6G on C_{60} nanowire-array substrate (red), C_{60} film (blue), and Si substrate (black), respectively, (a) before and (b) after immersion in R6G solution (10 μ M). Both C_{60} nanowire length and film thickness: 100 nm.



Fig. 3. Raman spectra enhanced by nanowire array substrates. Raman spectra of R6G on C_{60} nanowire-array substrate (red) and Si substrate (black), respectively, after deposition of R6G. R6G was deposited in vacuum on the substrates at (a) 1 Å and (b) 2 Å.

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向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。本研究項目 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、その電気特性評価およびその後の FET 関連デ バイスへの展開を目指した.

Fig.1 で示したナノワイヤ作製手法 を改良し、新たに2次元ナノワイヤ アレイ基板を作製した(Fig.4). イ オンビームの照射方向を基板面と 平行にすることで,本手法の原理的 限界に相当する104もの超高アスペ クト比のナノワイヤを基板面内に 配列することに成功した.本研究項 目では、 歪んだ π 共役に起因する高 い電子受容性から有機電子材料の 筆頭であるC₆₀に焦点を当てて実験 を行った. C₆₀ベース 2 次元ナノワ イヤアレイを P ドープ Si 基板上に 形成し、フォトリソグラフィ法によ り Fig. 5(a)に示すようなナノワイ ヤ FET デバイスを作製した. ゲー ト電圧無印加時において、ナノワイ

5b). ナノワイヤー本の抵抗率を算出 の4桁程度小さく、ゲルマニウム する可能性がある. 一方,、ゲート 電圧印加時のドレイン電流をモニ タリングすることで、伝導キャリ アが電子であることを見出した. これは C₆₀の電子アクセプター性 うを反映するものであり、STLiP 法であるものであり、STLiP 法であるものであり、STLiP 法であるよれていないことを によって、ホッピング伝導が支配 的であると結論な有機材料をベース として、ナノワイヤ上への表面修 範を利用して、FET センサの構築 を目指す



Fig. 4. Fabrication of horizontally-aligned nanowire arrays by high-energy charged particle irradiation. (a) Schematic illustration of horizontally-aligned nanowire arrays via STLiP method. AFM images of horizontally-aligned nanowire arrays at the fluence of (b) 1×10^9 cm⁻², (c) 1×10^{10} cm⁻², and (d) 1×10^{11} cm⁻², respectively. (e) Height profile along the red line in Fig. 1(d).

ヤ本数に比例する電流上昇確認されたことから、ナノワイヤがキャリア伝導パスであることを確認した(Fig. 5b). ナノワイヤー本の抵抗率を算出したところ、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)と同程度であった。キャリアドープにより金属領域に到達



Fig. 5. Evaluation of electrical conductivity of horizontally oriented nanowires. (a) Illustration of nanowire FET device. $V_{\rm DS}$ and $V_{\rm G}$ represent the drain-source and gate voltages, respectively. W is the width of the electrodes while L is the gap between the electrodes. (b) I-V characteristics ($V_{\rm G} = 0$) versus $V_{\rm DS}$, with W = 200 µm fixed, at $f = 1 \times 10^9$ cm⁻², 1×10^{10} cm⁻², and 1×10^{11} cm⁻², respectively.

4. 引用(参照)文献等

Nelson Ricardo, vila-Rovelo, Gabriel Martinez, Wakana Matsuda, Stephan Sinn, Patrick, Duncan Schwaller, Philippe, Shu Seki, "Amparo Ruiz-Carretero, Hydrogen-Bonded Organic Semiconductors with Long Charge Carrier Lifetimes", *J. Phys. Chem. C*, **126** (2022) 10932-10939.

Yusuke Hattori, Wakana Matsuda, Shu Seki, "Solid-Solid transition of microcrystalline oligo (phenylene ethynylene) s: impact of crystalline structure on optoelectronic properties", *Chem. Phys. Lett.*, **801** (2022) 139709.