

有機・無機ハイブリッドナノワイヤの新規開発と機能開拓

Organic-Inorganic Hybrid Nanowires with Designed
Electronic/Topological Properties関 修平¹⁾ 信岡正樹¹⁾ 田口明枝¹⁾ 三宅直¹⁾ 筒井祐介¹⁾ 崔旭鎮¹⁾櫻井庸明²⁾ 出崎亮³⁾ 越川博³⁾

Shu SEKI Masaki NOBUOKA Akie TAGUCHI Miyake NAO Yusuke TSUTSUI Wookjin CHOI

Tsuneaki SAKURAI Akira IDESAKI Hiroshi KOSHIKAWA

¹⁾ 京都大学 ²⁾ 京都工芸繊維大学 ³⁾ 量研機構

(概要)

我々は、単一の粒子を「エネルギー集束の極限」として捉え、これを用いた材料形成に取り組んできた。単一粒子ナノ加工法 (SPNT) または単一粒子誘発線形重合法 (STLiP) と呼ばれるこの手法では、粒子飛跡内のエネルギー散逸に伴って形成される化学反応点を空間中に固定化し、超高アスペクト比を有するナノワイヤの作製に成功している。本研究では、1) 昇華可能な有機分子の薄膜に対して粒子線を照射後、未反応部分を除去することで、自立型かつ超高アスペクト比のナノワイヤを作製した。この高密度ナノ構造が有する活性界面を最大限に活用し、メタルフリーなラマン増強センサの構築を行うとともに、幅広い分子選択が可能であるという特長を生かし、応用展開を見据えた最適構造の設計指針も提示した。2) さらに、C₆₀ (フラーレン) 薄膜に対して粒子線を浅い角度から斜めに照射することによって、ナノワイヤを水平方向に作製し、それらが示す電気伝導特性を詳細に評価した。ナノワイヤ中の主キャリアが電子であることを明らかにするとともに、ニトロベンゼンの吸着に伴う電流の減少を観測し、有機ガスセンサとしての応用可能性を実証した。

キーワード : 高エネルギー荷電粒子, ナノワイヤ, センサ, Raman, SERS, ナノ構造, FET**1. 目的**

本研究は、高エネルギー荷電粒子を利用した微細加工技術である SPNT・STLiP 法を基盤として、高機能ナノ構造体の創出とその応用展開を目指した。SPNT・STLiP 法は材料選択性に優れ、これにより得られる超高アスペクト比を有する有機ナノワイヤは、巨大な比表面積を特徴とし、高感度センサープラットフォームとしての応用に極めて有望である。本研究ではまず、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に取り組んだ。あわせて、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。さらに、有機ナノワイヤの電子機能の開拓として、まず C₆₀ ナノワイヤの電気伝導特性の解明を行った。申請者はこれまでに、絶縁性の有機分子がナノワイヤ化により導電性を獲得することを確認しており、本研究ではその機構の詳細な解析と、FET 型センサおよび有機ガスセンサへの応用に向けた基盤整備を行った。以上より、本研究は、有機ナノワイヤの構造制御と機能拡張に関する新たな指針を示すとともに、電子的・光学的機能を有する次世代材料としての応用可能性を拓くものである。

2. 実施方法

量子科学技術研究開発機構 (QST) 高崎量子技術基盤研究所 TIARA の AVF サイクロトロン及びタンデム加速器が生成す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用いることで、機能化目的に応じた有機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により作製した有機薄膜に対し、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アレイ基板を得た。単離操作には、申請者がこれまでに報告した昇華プロセスおよび溶液プロセスを適用した¹⁾。研究項目 1) メタルフリーラマンセンサにおいては、分光測定に有利な最大比表面積をもつ自立型ナノワイヤセンサアレイを用い、分析対象物質に対する信号増強効果をラマン分光により評価した。研究項目 2) C₆₀ ナノワイヤの高電気伝導性では、2 次元ナノワイヤアレイ基板および FET デバイスを作製し、それらの電気特性を詳細に評価した。なお、従来の溶液プロセスによる単離操作では、溶媒の表面張力の影響によりナノワイヤ

のランダムな配置が課題であった。これに対し、本研究ではイオンビームを基板に対して浅い角度から斜めに照射することで、本手法における形成限界長に達する非常に長尺なナノワイヤを二次元平面上に高配向で配列させることに成功し、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詳細な調査を可能にしている。

3. 結果及び考察、今後の展開等

研究項目 1)

本研究では、まず高エネルギーイオンビームによって形成される C₆₀ ナノワイヤの化学構造について、バルク C₆₀ との比較を踏まえて検討を行った。Fig. 1(b-d) に示す 3D-ONA 基板の上の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、各ナノワイヤは支持基板 (Si) 上に自立し、面直方向に配向していることが確認された。赤外分光法 (IR) およびラマン分光法の解析により、C₆₀ ナノワイヤは球状分子構造を維持したまま重合しており、さらにその重合様式は「ダンベル型」ではなく、放射線誘起重合反応に特有の「ピーナツ型」^[2] であることが明らかとなった。

続いて、原理的に最大の比表面積を有する 3D-ONA 基板を用い、ローダミン 6G (R6G) を対象にラマンセンシング評価を実施した。R6G 水溶液に ONA 基板を浸漬・乾燥後、ラマンスペクトルを取得した結果、ONA 基板上でのみ明確な信号増強が確認された (Fig. 2)。

加えて、検出限界 1 nM、最大信号増強度 10⁸、標準偏差 10 % 以下という高い再現性を示し、有機材料ベースのラマンセンシングプラットフォームとして ONA 基板の優れた有用性が実証された。これらの成果を支える機構として、まず乾燥過程で生じる毛細管力によるナノワイヤの部分的な束化に注目した。SEM と 2 次元ラマンマッピングの結果、数 10 本以下の C₆₀ ナノワイヤがサブマイクロメートルスケールで集合し、そのギャップに電磁場が局在する「ホットスポット」^[3] が形成されることが確認された (Fig. 3)。こうした局在場はラマン信号を顕著に増幅しつつも、基板全面でピーク強度の変動係数 (CV) が 14 % 未満に収まる高い一様性を保っている。真空蒸着により R6G を単分子層相当 (1 Å) まで導入しても電子的相互作用による寄与は増強率 10⁴ 程度にほぼ一定であり、ナノギャップの電磁場効果が主要因であることが示された。次にセンシングの汎用性を評価するため、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、ニュートラルレッド、メチルオレンジ、ローダミン B、さらに溶解性の低いヘミンを対象に測定を行ったところ、いずれも 10³-10⁵ の増強率が得られた。長期保存試験では、室温・大気下で 1 年間保管した後も R6G の SERS 感度に劣化は見られず、全炭素構成ゆえの高い化学安定性が裏づけられた。増強機構を分子レベルで検討するために蛍光消光実験と密度汎関数理論 (DFT) 計算を組み合わせた解析を行った。R6G を吸着させた C₆₀ ONA では、Si 基板上で観測される 560 nm 付近の広帯域蛍光が約 1/5 に抑制され、ラマン信号のみが顕著となった。計算結果は、Cl⁻ を介した R6G-C₁₂₀ (ピーナツ型 C₆₀ ポリマー) 複合体で低波数ピーク (608 と 770 cm⁻¹) が活性化し、エネルギー移動型の化学増強 (CM) が優勢であることを示した。一方、電磁場シミュレーションでは、入射電場がギャップ軸に平行な場合にナノワイヤ先端とギャップ内部で約 10 倍の局在場強度が発生することがわかり、擬似金属的な物理増強 (PM) も寄与することが確認された。したがって、本基板では CM と PM が協奏的に作用し、最大 8 × 10⁷ の増強

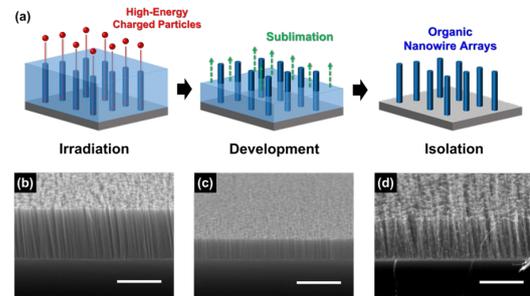


Fig. 1. Fabrication and characterization of C₆₀ ONA substrates. (a) Schematic of the fabrication of an ONA via ion-beam irradiation using STLiP method. (b-d) SEM images with tilted views of the vertically aligned C₆₀ nanowires fabricated via ion-beam irradiation of the C₆₀ films.

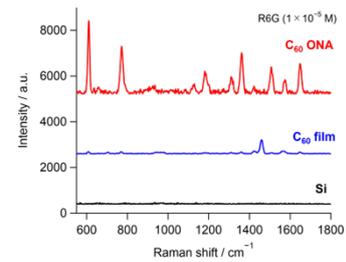


Fig. 2. SERS sensitivity and reproducibility of C₆₀ ONA substrates. (a) Raman spectra of 10 μM R6G on a C₆₀ ONA substrate.

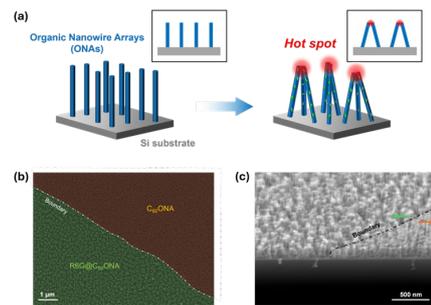


Fig. 3. Investigation of SERS enhancement and hot spot formation on C₆₀ ONA substrates. (a) Schematic illustration of nanowire aggregation and hot spot generation upon analyte adsorption. (b, c) SEM images of regions with no adsorption and R6G adsorption, showing the formation of aggregated nanowires in adsorbed areas, in the (b) top and (c) tilted views.

率と nM の検出限界という高い感度と再現性が実現している。

以上のように、イオンビーム誘起ポリマー化で得られる C₆₀ ナノワイヤアレイは、球状構造を保ったピーナツ型重合体という独自の有機ナノ構造を活かし、ホットスポット形成による電磁場増強とエネルギー移動型化学増強の相乗効果で、金属フリーながら卓越した SERS 性能を発揮した。高い環境耐性と全炭素構成による低環境負荷は、バイオセンシングや環境モニタリングなど金属基板が向きな領域での応用において大きな利点となる。今後は、ナノワイヤ長やギャップ幅の精密制御、さらにはターゲット分子との選択的相互作用を高める表面化学設計により、さらに高感度・高選択性のオールカーボン SERS プラットフォームへと発展することが期待される。なお、本研究内容は学術雑誌への掲載として結実した。

研究項目 2)

本研究は、まず高エネルギーイオンを斜入射させる手法を用い、無触媒・テンプレートフリーで C₆₀ 薄膜中に一次元ポリマー鎖を描き出し、長さ数 10 μm 超、半径およそ 5 nm の C₆₀ 2D-ONA を高密度かつ配向制御下で作製した (Fig. 4)。照射フルエンスと本数密度の一対一対応に加え、製膜後の溶媒現像を経ても水平配向が保持されることを原子間力顕微鏡で観測した (Fig. 4(b-d))。IR とラマン分光の解析からは、上記同様、球状 C₆₀ が破壊されることなく放射線特有の「ピーナツ型」単位で連結し、実質的にギャップレスに近い準金属的 π 共有系が形成されることが示唆された。

この構造はワイヤ中心部に導電性コア、外周に非重合シェルを有するコアクラッド形態をとり、単一ワイヤ抵抗率は 0.15 Ω m とノンドープ Ge に匹敵し、真空蒸着 C₆₀ 膜より 4-6 桁低い値に達する。水平配向ワイヤを金電極でブリッジさせた FET 測定では、ソース-ドレイン電流が照射フルエンスおよびチャネル幅に比例して増大し、ワイヤ間で電気伝導が揃っていることが示された (Fig. 5)。温度依存抵抗の解析によって、250 K 以上では最近接ホッピング (NNH)、100-250 K では Mott 型可変距離ホッピング (VRH)、さらに低温では電場駆動輸送へと機構が遷移することがわかり、マイクロ波電気伝導度測定 (TRMC) でもワイヤ軸方向にのみ移動度 0.35 cm² V⁻¹ s⁻¹ が観測された。これらの結果は、導電コア内での一次元電子輸送とシェルによるキャリア閉じ込めが協奏して高導電性を支えていることを裏づける。STLiP 法はまた、有機ヘテロ接合を直接形成できる点でも優れる。TiOPc/C₆₀ 二層膜を同時照射して得た垂直配向ワイヤは、一方向電流を示す整流動作を保持し、放射線誘起重合後も分子レベルのエネルギーバンド整合が維持されることが示された。さらに、ナノワイヤ FET 素子を飽和ニトロベンゼン雰囲気中に曝すとドレイン電流が有意に低下し、電子捕獲によるキャリア減少が検出されたことから、表面化学を起点とした気体センシング素子への展開可能性も示唆された。

以上のように、イオンビーム斜入射により形成される C₆₀ ナノワイヤは、(1) ピーナツ型重合起因の準金属的伝導経路、(2) コアクラッド構造による局所キャリア閉じ込め、(3) 高度な配向制御がもたらす強い異方性移動度という三要素を通じて、無機半導体並みの導電率と n 型 FET 動作を実現するとともに、ヘテロ接合やガス応答にも適用できる多機能カーボンナノ構造である。これらの成果は、金属フリーで環境耐性に優れた一次元有機材料が、柔軟エレクトロニクス、高選択性化学センサ、さらには光電融合デバイスの基盤技術となり得ることを強く示している。なお、本成果は査読付学術誌に原著論文として採択され掲載が予定されている。

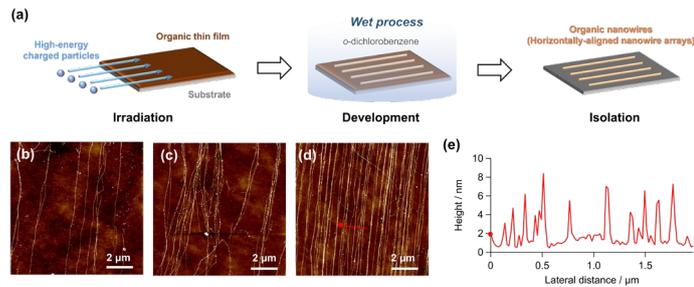


Fig. 4. Investigation of SERS enhancement and hot spot formation on C₆₀ ONA substrates. (a) Schematic illustration of nanowire aggregation and hot spot generation upon analyte adsorption. (b, c) SEM images of regions with no adsorption and R6G adsorption, showing the formation of aggregated nanowires in adsorbed areas, in the (b) top and (c) tilted views.

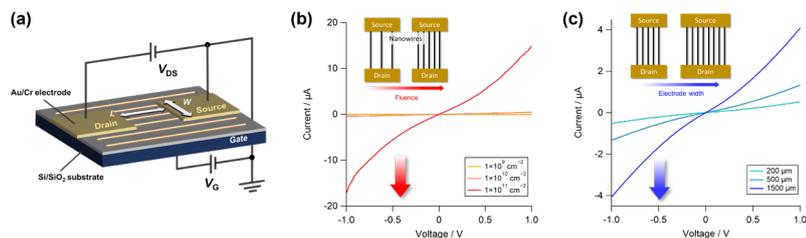


Fig. 5. Evaluation of electrical conductivity of horizontally-aligned nanowires. (a) Illustration of nanowire FET device. V_{DS} and V_G represent the drain-source and gate voltages, respectively.

研究項目 3)

本研究では、タンデム加速器によって生成されるクラスターイオンが材料薄膜中で形成するナノ構造体にも着目した。従来、我々は高エネルギー単一荷電粒子を用いた SPNT 法および STLiP 法を展開してきたが、クラスター粒子を用いても同手法が有効である。本研究では、クラスターイオンの入射によって形成されるナノ構造体の形態およびサイズを定量評価することで、未だ明らかになっていないクラスターイオンと物質との相互作用機構の解明を目指した。具体的には、等方的な多重結合を多く有する C₆₀ の薄膜をターゲットとし、Al₁⁺~Al₄⁺および Au₁⁺~Au₄⁺ (1.5 MeV atom⁻¹) を照射、形成されるナノワイヤの半径を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した (Fig. 6)。その結果、Al クラスターイオンでは構成粒子数の増大に伴いナノワイヤの半径 r が増大した一方、Au では逆に半径が減少する傾向が確認された。これまでの研究から、ナノワイヤ半径は、照射粒子のエネルギー付与量、すなわち LET (Linear Energy Transfer) に強く依存することが知られており、本結果は Al と Au でクラスター粒子と物質の相互作用機構が異なることを示唆する。この機構の違いについては、定量的議論の途上であるが、両者での入射速度の差が一因と考察される。一般に、クラスターイオンによる相互作用は、入射速度が標的物質中の電子のボーア速度を大きく上回る場合、単一荷電粒子と比較してエネルギー損失係数が増大する、いわゆる「正のクラスター効果」が観測される。一方、入射速度の低下によりエネルギー損失係数が逆に減少する「負のクラスター効果」については理論的・実験的関心が高まっているものの、重荷電粒子における実験的検証は行われていない。本研究で用いた Au クラスターイオン (1.5 MeV atom⁻¹) の入射速度は、 $1.21 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ と、ボーア速度 $2.19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ をやや下回っており、今回の結果は、「負のクラスター効果」を示唆するものと考えられる。

以上の知見は、我々が展開してきた物質転写法に基づいた解析手法により、クラスターイオンと物質の相互作用に関する完全実験的な評価の可能性を示すものである。今後はナノワイヤサイズと阻止能の相関に基づいた理論構築を進め、クラスターイオンの衝突現象の基礎過程について理解の深化を図る。

4. 引用(参照)文献等

- [1]. Koshi Kamiya, Kazuto Kayama, Masaki Nobuoka, Shugo Sakaguchi, Tsuneaki Sakurai, Minori Kawata, Yusuke Tsutsui, Masayuki Suda, Akira Idesaki, Hiroshi Koshikawa, Masaki Sugimoto, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, Shu Seki, "Ubiquitous organic molecule-based free-standing nanowires with ultra-high aspect ratios", *Nat. Commun.* **12** (2021) 4025.
- [2]. Jun Onoe, Tomonobu Nakayama, Masakazu Aono, Toshiki Hara, "The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C₆₀ films", *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 343-348.
- [3]. Samuel L. Kleinman, Bhavya Sharma, Martin G. Blaber, Anne-Isabelle Henry, Nicholas Valley, R. Griffith Freeman, Michael J. Natan, George C. Schatz, Richard P. Van Duyne, "Structure Enhancement Factor Relationships in Single Gold Nanoantennas by Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2012) 301-308.
- [4]. Nelson Ricardo Ávila-Rovelo, Gabriel Martinez, Wakana Matsuda, Stephan Sinn, Patrick Lévêque, Duncan Schwaller, Philippe Mésini, Shu Seki, "Hydrogen-Bonded Organic Semiconductors with Long Charge Carrier Lifetimes", *J. Phys. Chem. C*, **126** (2022) 10932-10939.
- [5]. 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.

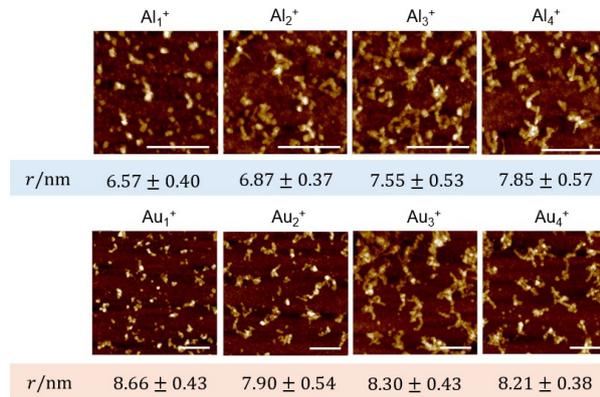


Fig. 6. AFM images of C₆₀ NWs fabricated with Al and Au cluster ions. Scale Bar: 250 nm