

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19061

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Self-Standing Organic Nanowire Sensors: Nanowire Arrays with Ultrahigh Aspect Ratio and Challenge to Homochirality

研究代表者

関 修平（Seki, Shu）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30273709

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：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階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した伝導性ナノワイヤの形成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の材料形成手法では達成し得ない、100を超えるアスペクト比を有しつつ、基板上に自立したナノワイヤ集合体の自由な形成に成功している。最大の特色は、ナノワイヤ形成母体となる有機分子の高い自由選択性であり、所望の機能を有する分子をもとに、高い活性表面を有する自立型ナノワイヤを実現できることにある。これらのナノワイヤ集合体をもとに、超高感度センシングシステムとしての実証に成功し、かつ完全に金属を用いないRaman分光センサとしての可能性を示した。ナノ加工技術として過去にない、本研究でのみ得られるナノ材料の形成法である。

研究成果の概要（英文）：Herein we report on unique nano-fabrication technique, referred to as Single Particle Triggered Linear Polymerization (STLiP), where 1-dimensional organic nanostructures with ultra-high aspect ratio over 100 from a variety of organic molecules. Major advantages of STLiP technique are: 1) Free choices of organic molecules confined into the nanostructures free-standing on substrates, 2) The ultra-high aspect ratio inaccessible by conventional any nano-fabrication techniques.

The produced nanowire plexus on substrates have been demonstrated to have extra-wide active surface area for adsorption of analytes, and to be universal platforms for molecular sensing systems with extremely high sensitivity. The nanowire plexus were, in particular, applied to Raman sensing systems of analytes, leading to unique Raman-active materials without any metals embedded in the nanowires.

研究分野：物性物理化学

キーワード：超高アスペクト ナノワイヤ センサ Raman STLiP 対称性 クラスタ ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

微細加工技術における空間制御は今や数 nm オーダーに到達し、原理的に最高限界ともいえる単分子デバイスの台頭など、“どれほど小さい”材料を“いかに精密に”集積するか、がマテリアルサイエンスの一つの命題であったことは疑いようがなく、今日のデジタル社会においてその技術革新に裏打ちされた貢献は計り知れない。一方、平面内に集積した Planer 型 IC がいずれ空間的限界を迎えるのは明らかであり、3 次元的な集積が解決の糸口になるのも容易に想像できる。特に、構成単位が分子である有機材料においては、原子で構成される無機材料と比較して、技術レベルで指向した加工技術を模索する必要がある。申請者は、1 つの原子・粒子が誘起する高エネルギー化学反応がもたらすユニークなナノ構造体作成手法：SPNT (: Single Particle Nano-fabrication Technique) ・ STLiP (: Single-particle Triggered Liner Polymerization) 法を世界で初めて報告した。既存の微細加工では到達困難な 100 を優に超えるアスペクト比を有する 1 次元ナノ構造 (ナノワイヤ) 集積体を、材料選択、材料接合、構造均一性の任意性を失うことなく有機材料ベースで作製できる点において、他とは一線を画す唯一無二の加工法である。その本質的優位性は 3 次元集積にも合致する。

本手法で作製する有機ナノワイヤ集積体 (ナノワイヤアレイ) は支持基板に自立することで原理的に最大の比表面積を有しているため、ナノ材料でしばしば問題となる凝集を回避したうえで界面現象の最効率化が期待できる。つまり、分析対象となる物質を界面反応をもって検出する化学センサ・バイオセンサにおける、新たなセンシングプラットフォーム：ナノワイヤセンサアレイを提供する。センシングメカニズムの選択として光および電気を選択することとした。前者は 1) ラマン分光 (ラマンセンサ)、後者は 2) 電界効果トランジスタ (FET) (FET センサ) として研究を進めた。本手法は有機材料ベースであり、いずれも金属を用いないメタルフリーセンサとして駆動するため、今日の環境に配慮した材料開発にも則る。

2. 研究の目的

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。

3. 研究の方法

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。

4. 研究成果

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。ここではフラレーン 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。一方、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的の信号強度を観測した。比較参照として、C₆₀ 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 $\sim 10^4$ 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 1 μM 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 1 Å または 2 Å 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 $\sim 10^2$ 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製作し、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

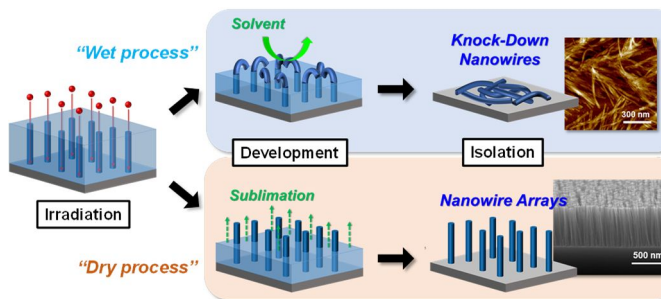


Fig. 1. Schematic illustration of organic nanowire fabrication method via irradiation of high-energy charged particles: STLIP/SPNT protocol. The nanowire fabrication uses two types of development methods (wet- and/or dry-process). These development methods form separate nanowire assemblies, corresponding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

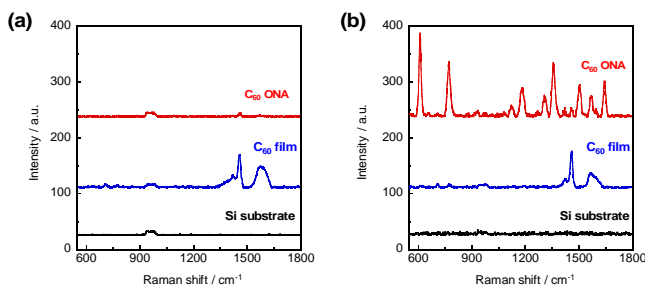


Fig. 2. Raman spectra enhanced by nanowire array substrates. Raman spectra of R6G on C₆₀ nanowire-array substrate (red), C₆₀ film (blue), and Si substrate (black), respectively, (a) before and (b) after immersion in R6G solution (10 μM). Both C₆₀ nanowire length and film thickness: 100 nm.

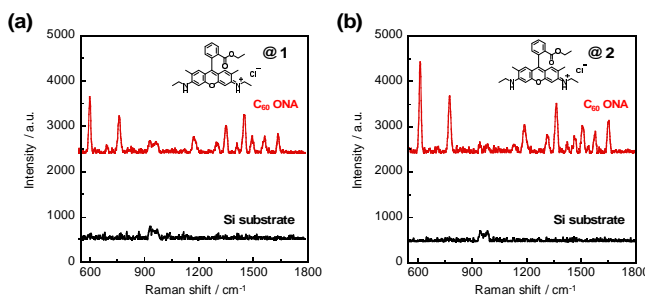


Fig. 3. Raman spectra enhanced by nanowire array substrates. Raman spectra of R6G on C₆₀ nanowire-array substrate (red) and Si substrate (black), respectively, after deposition of R6G. R6G was deposited in vacuum on the substrates at (a) 1 Å and (b) 2 Å.

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

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。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 10^4 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 C_{60} に焦点を当てて実験を行った。 C_{60} 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

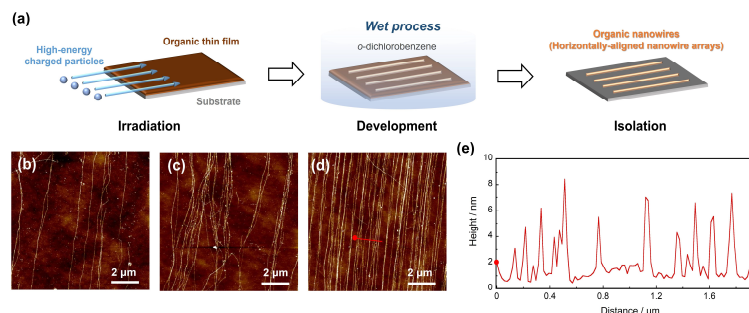


Fig. 4. Fabrication of horizontally-aligned nanowire arrays by high-energy charged particle irradiation. (a) Schematic illustration of horizontally-aligned nanowire arrays via STLiP method. AFM images of horizontally-aligned nanowire arrays at the fluence of (b) $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, (c) $1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

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 C_{60} の電子アクセプター性を反映するものであり、STLiP 法によるイオンビーム照射で元の物性が破壊されていないことを示している。さらに、温度変調測定によって、ホッピング伝導が支配的であると結論付けられた。今後は、多種多様な有機材料をベースとして、ナノワイヤ上への表面修飾を利用して、FET センサの構築を目指す。

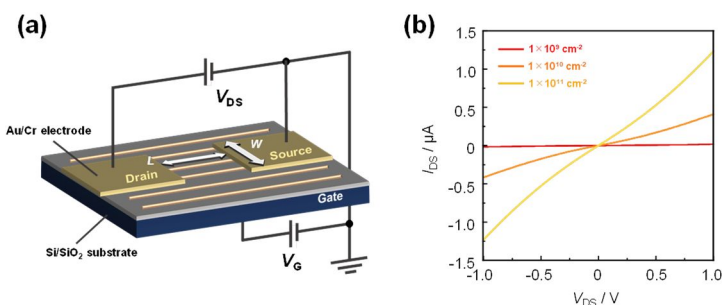


Fig. 5. Evaluation of electrical conductivity of horizontally oriented nanowires. (a) Illustration of nanowire FET device. V_{DS} and V_G represent the drain-source and gate voltages, respectively. W is the width of the electrodes while L is the gap between the electrodes. (b) I-V characteristics ($V_G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

学会発表・発表論文等

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.

S. Seki, “Multi-Functional Organic Nanostructures Produced by High Energy Charged Particles”, Th International Conference on Nanostructuring by Ion Beams (ICNIB 2023), Dehradun (India), 基調講演, 2023年11月

M. Nobuoka, K. Kamiya, S. Seki, “Fabrication of Organic Nanowires with Designated Physical Properties via High-Energy Charged Particles” 29th international conference on atomic collisions in solids & 11th international symposium on swift heavy ions in matter (ICACS & SHIM 2022) Helsinki(Finland), 口頭発表 2022年6月

信岡 正樹, 出崎 亮, 八巻 徹也, 関 修平, 「高エネルギー荷電粒子創成有機ナノワイヤによる高感度ラマンセンシング」第65回放射線化学討論会, 浜松, 口頭発表, 2022年9月

信岡 正樹, 坂口周吾, 河田実里, 出崎 亮, 八巻 徹也, 関 修平, 「高エネルギー荷電粒子線による高配向有機ナノワイヤ構造体の創製と電気伝導機構の解明」第66回放射線化学討論会, 名古屋, 口頭発表, 2023年9月

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nelson Ricardo, vila-Rovelo, Gabriel Martinez, Wakana Matsuda, Stephan Sinn, Patrick, Duncan Schwallier, Philippe, Shu Seki, Amparo Ruiz-Carretero	4. 巻 126
2. 論文標題 Hydrogen-Bonded Organic Semiconductors with Long Charge Carrier Lifetimes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10932-10939
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yusuke Hattori, Wakana Matsuda, Shu Seki	4. 巻 801
2. 論文標題 Solid-Solid transition of microcrystalline oligo (phenylene ethynylene) s: impact of crystalline structure on optoelectronic properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Seki
2. 発表標題 Multi-Functional Organic Nanostructures Produced by High Energy Charged Particles
3. 学会等名 International Conference on Nanostructuring by Ion Beams (ICNIB 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Nobuoka, K. Kamiya, S. Seki
2. 発表標題 Fabrication of Organic Nanowires with Designated Physical Properties via High-Energy Charged Particles
3. 学会等名 29th international conference on atomic collisions in solids & 11th international symposium on swift heavy ions in matter (ICACS & SHIM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 信岡 正樹, 出崎 亮, 八巻 徹也, 関 修平
2. 発表標題 高エネルギー荷電粒子創成有機ナノワイヤによる 高感度ラマンセンシング
3. 学会等名 第65回放射線化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 信岡 正樹, 坂口周吾, 河田実里, 出崎 亮, 八巻 徹也, 関 修平
2. 発表標題 高エネルギー荷電粒子線による高配向有機ナノワイヤ構造体の創製と電気伝導機構の解明
3. 学会等名 第66回放射線化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	信岡 雅樹 (Nobuoka Masaki)	京都大学・工学研究科・博士課程 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
インド	IUAC		