討論会の話題から

第 64 回放射線化学討論会
高エネルギー粒子線を用いた有機ナノワイヤ形成とその三次元構造制御

京都大学 大学院工学研究科　信岡 正樹*, 神谷 昂志, 関 修平

1　はじめに

現在，半導体・電子デバイスは急速な発展の最中にあるが，デバイスの微細化にともなうナノテクノロジーの進歩がこれを支えている．この分野の鍵材料の多くは，依然として無機材料であるが，有機 EL や有機薄膜太陽電池などの実用的なデバイスの台頭も含め有機材料の展開が注目されており，特に有機ナノ材料の精密な作製・加工技術は喫緊の課題といえよう．

我々の研究グループは，高エネルギー粒子線を用いたナノワイヤ作製技術を広く展開してきた．導入としてこれまでの軌跡を簡単に紹介したい．高分子薄膜に MeV–GeV オーダーの高エネルギー荷電粒子（重粒子線，特に Swift Heavy Ion に分類される）を照射することでナノワイヤを形成する単一粒子ナノ加工法（SPNT）を報告した[1–3]．照射された荷電粒子の飛跡に沿った一次元円筒状空間において，粒子に付与されたエネルギーにより化学反応（ここでは高分子間の架橋反応）を誘起させることで，薄膜中に不溶性ゲル状の一次元ナノ構造体を形成する．未照射・未反応部位を溶媒に溶出させることで，一次元ナノ構造体をナノワイヤとして単離でき，このナノワイヤ単離操作を現像と表現する．この手法において，ナノワイヤ長は原料薄膜の膜厚に一致し，照射粒子のフルエンスがナノワイヤの数密度に完全に対応する．これらの構造パラメータが容易に調整できることは，ナノ構造の精密制御という点において大きな利点であり，後述する三次元構造制御につながっていく．

ここまでは高分子材料由来のナノワイヤについてであったが，これを低分子材料に置き換えてみようというのは自然な発想であろう．つまり，有機低分子の薄膜に粒子線を照射することで，低分子由来のナノワイヤを作製が可能ではないかということである．事実，我々は，SPNT と同様の操作によってナノワイヤが形成されることを実証した．粒子線に誘起される鍵反応は，先の高分子の場合では架橋反応だったのに対して，低分子では連鎖重合のような化学反応によりナノワイ

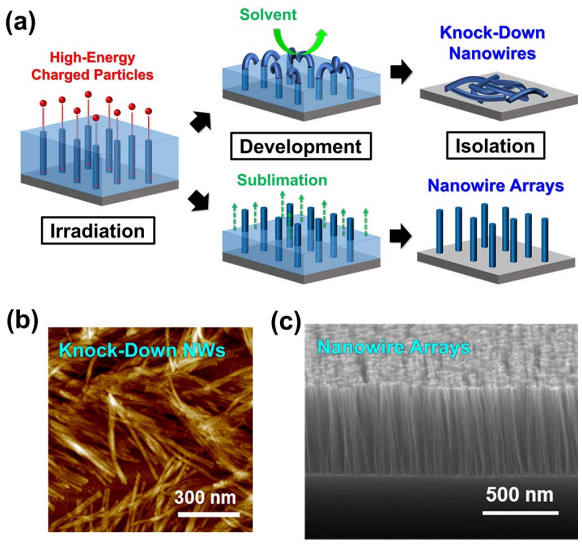

Figure 1.　(a) Schematic illustration of fabrication organic nanowires by STLiP technique. (b) AFM image and (c) SEM image of C_{60} nanowires, developed with solvent: wet-process and sublimation: dry-process, respectively.

Formation of organic nanowires with controllable three-dimensional structures via high-energy charged particles
Masaki Nobuoka*, Koshi Kamiya and Shu Seki (*Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*),
〒615–8510 京都府京都市西京区京都大学桂
TEL: 075–383–2572, E-mail: nobuoka.masaki.36e@st.kyoto-u.ac.jp

ヤを形成すると考えられる．我々はこの手法を単一粒子誘発線形固相重合（STLiP）法と称し，適用可能な有機分子の探索・開拓を進めてきた[4–6]（Fig. 1）．一方で，低分子化合物の特徴を生かすことで，SPNT では得られない新たなナノワイヤの形態を実現できないか模索した．というのも，SPNT，STLiP 法に関わらず，溶媒現像で得られるナノワイヤは，その過程において溶媒の表面張力により基板と接触してしまい，基板に対して寝そべった配向を取る．Fig. 1b の原子間力顕微鏡（AFM）像にその様子を示す．しかし，これでは一つ一つの均一なナノワイヤの作製という意味では構造制御なされるが，系全体としては面内の任意方向にナノワイヤを配向させることができず，三次元構造の制御は困難であった．そこで我々が注目したのは低分子化合物の昇華性である．現像において未反応部を昇華によって除去する（昇華現像）ことで，薄膜内でのナノワイヤの垂直配向性が維持される．これはナノワイヤアレイ（以降，NA）と呼ばれる構造形態で，材料の昇華条件によって適用の可否があるものの，多くの分子性固体において NA が得られることを報告した[7]．一例として，NA の走査型電子顕微鏡（SEM）像を Fig. 1c に示す．ナノワイヤが基板に対して自立している NA 構造は完全に有機分子により構成されていることに加え，粒子線を用いた本手法の構造パラメータの制御において最大限の効力を発揮する．ナノワイヤの長さや数密度に関しては先述したが，NA では入射粒子の運動量が NA 配向に直接反映されるため，より精密な三次元構造制御が可能となる．本稿では，その応用の一端として，異種材料を接合したヘテロ接合ナノワイヤ（コア・シェル型[7]，連結型[7]，多重連結型[8]）の作製を紹介する．

2　実験・結果

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各種イオンビームを使用した．洗浄処理したシリコン（Si）基板および ITO ガラス基板上に低分子化合物を真空蒸着により成膜した後，高真空下（~ 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 1×10^{11} から 1×10^{12} cm^{-2} の範囲で変調した．その後，高真空下の加熱により未反応部を除去することで，ナノワイヤの単離を行った．ナノワイヤの形態評価には SEM を用いた．

ヘテロ接合ナノワイヤは上記のナノワイヤ作製の応用的技術である．まず，コア・シェル型について Fig. 2 に示す．導電性 ITO 基板上に作成された C_{60} NA（照射条件：120 MeV $^{197}Au^{9+}$@1.0×10^{11} cm^{-2}）に対し，2,2’-bithiophene を溶媒：ニトロベンゼン，電解質：tetrabutylammonium tetrafluoroborate の条件下で電界重合（0.5 mA で 1 分間通電），その後，逆バイアスでドーパントを脱ドープ（0.5 mA で 1 分間通電）することで作製した．これにより，C_{60} ナノワイヤの周りにポリチオフェン（PT）がコーティングされた状態となる（PT@C_{60}）．実際に，SEM 像からワイヤ径の増大が確認された（Fig. 2b, c）．C_{60} ナノワイヤ以外でもコアにすることが可能であり，同様のコア・シェル型ナノワイヤが得られた（Fig. 2d, e）．さて，このコア・シェル型は無機ナノワイヤではすでに電界効果トランジスタ[9]や太陽電池[10]への展開として数多く報告されている．いずれも p 型半導体と n 型半導体による p–n 接

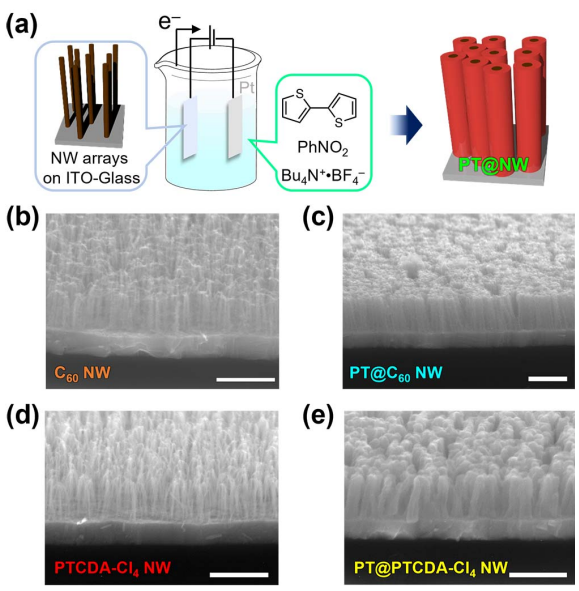

Figure 2. (a) Schematic illustration of fabrication protocol for core-shell nanowires by electropolymerization of bithiophene from C_{60} nanowires on ITO-glass. SEM images of (b) C_{60}-based nanowires and (c) polythiophene-wrapped C_{60}-based core-shell nanowires (PT@C_{60}). SEM images of (d) PTCDA-Cl_4-based nanowires and (e) similarly fabricated PT@PTCDA-Cl_4 nanowires. Scale bars represent 500 nm. Irradiation conditions: 120 MeV $^{197}Au^{9+}$ at 1.0×10^{11} cm^{-2} for C_{60} nanowires; 450 MeV $^{129}Xe^{23+}$ at 1.0×10^{11} cm^{-2} for PTCDA-Cl_4 nanowires.

合の整流特性を利用したものであるが，我々の作製した PT@C_{60} 系に関しても導電性 AFM 測定により確認された（Fig. 3）．

次に，Fig. 4a–c に連結型を示す．照射する原料薄膜を二層膜にするだけという単純なものではあるが，Si 基板上に C_{60} とチタニルフタロシアニン（TiOPc）をそれぞれ順に真空蒸着することで二層膜を作製し，

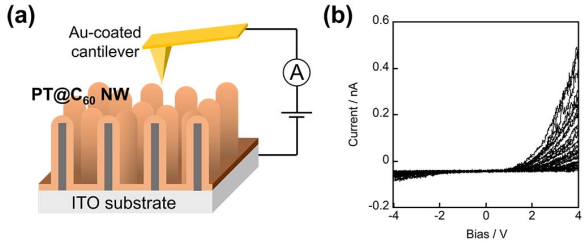

Figure 3. (a) Schematic illustration of conductivity measurement of PT@C_{60} nanowires by contact-mode AFM with an Au coated cantilever. Spring constant of the cantilever was 0.23 N m^{-1}, and the deflection ofthe cantilever was set at 2.0 nm, acting interfacial force of ~ 100 pN between the cantilever and PT surfaces. (b) *I–V* traces of PT@C_{60} nanowires measured at 30 distinctive positions.

STLiP 法によりナノワイヤ化した（照射条件：120 MeV $^{197}Au^{9+}$@1.0×10^{11} cm^{-2}）．Fig. 4b に示す SEM 像から，それぞれの構成膜に対応したナノワイヤのセグメントが確認されたが，ここで注目すべきは，分子構造の異なる 2 つの材料が接合界面で分離することなく連結し，さらに垂直配向性の維持にも成功している点である．この手法は，NA 構造を形成可能な材料の組み合わせでは汎用に適用できる（Fig. 4c）．

最後に多重連結型である（Fig. 4d–f）．こちらも原理は非常に単純で，連結型において二層だった原料薄膜を多層膜にするだけである．銅（II）フタロシアニン（CuPc）と C_{60} をそれぞれ交互に 20 nm ずつ積層させていくことで多層膜（計 10 層）を作製し，イオンビームの照射によりナノワイヤ化した（照射条件：450 MeV $^{129}Xe^{23+}$@1.0×10^{11} cm^{-2}）．Fig. 4f の SEM 像から，CuPc と C_{60} のそれぞれに対応したセグメントが交互に配置されている様子が確認できるが，それらにサイズのコントラストが見られる．ナノワイヤ径はその原材料の反応効率に依存することが知られており[5]，ここでは CuPc に比べて C_{60} の反応効率が大きいことを表している．

3　まとめ

これまで報告してきた低分子由来ナノワイヤの作製技術：STLiP 法を多角的な展開を見据えて，本研究で

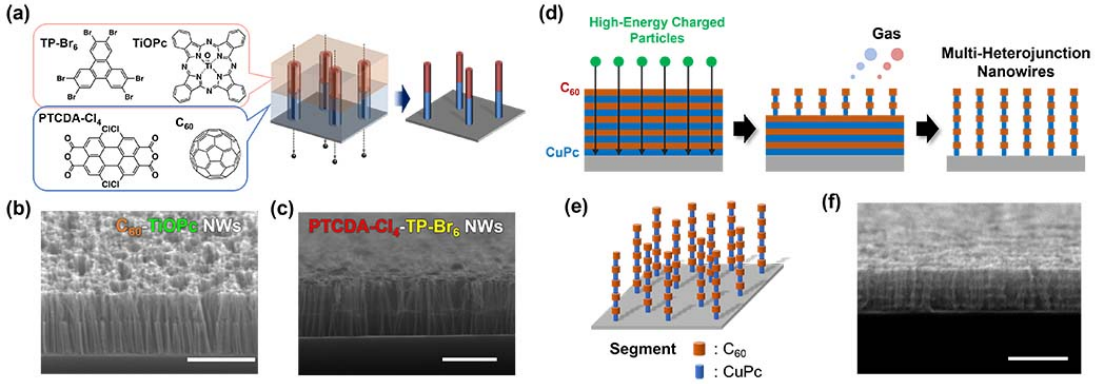

Figure 4. (a) Schematic illustration of fabrication method of two-segment nanowires from bilayer films. SEM images of two-segment nanowires fabricated via irradiation of (b) TiOPc (top) / C_{60} (bottom) and (c) Tp-Br_6 (top) / PTCDA-Cl_4 (bottom) bilayer film with 120 MeV $^{197}Au^{9+}$ at 1 × 10^{11} cm^{-2} and subsequent sublimation at ~ 300 °C. (b, c) Scale bars represent 500 nm. (d, e) Schematic illustration of fabrication method of multi-segment nanowires from layer-by-layer (LbL) films. (f) SEM image of muti-segment nanowires fabricated via irradiation of CuPc / C_{60} LbL film with 450 MeV $^{129}Xe^{23+}$ at 1 × 10^{11} cm^{-2} and subsequent sublimation at ~ 300 °C. (f) Scale bar represent 300 nm.

は，有機ナノワイヤのより高次構造の制御を試みた．NA 構造がもつ基板に垂直な一次元配向性とその巨大比表面積を有機系で達成できる本手法は，今後の応用が期待される．その足掛かりとして，種々のヘテロ接合ナノワイヤの作製に成功した．コア・シェル型のもつ大きな p–n 接合界面は，顕著な整流特性を示した．一方，一次元方向への接続である連結型と多重連結型においては，接合界面において材料が分離することなく垂直自立性を維持していた．これらのヘテロ接合系が，サイズのコントラストとして可視化できる点はこの手法の特筆すべき点であろう．このようなヘテロ接合系は無機材料ではその物性評価も含めて数多く報告されているが，有機系ではその構造制御の困難さから立ち遅れている．本研究の NA 構造およびそのヘテロ接合系の作製における構造制御の広範性をもとに，デバイス，センシング等への展開を検討していきたい．

〈謝　辞〉

本研究の実施にあたり，量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所の出崎 亮博士，杉本 雅樹博士，八巻 徹也博士にサイクロトロン利用で多大なご協力を賜りました．この場を借りて深く御礼申し上げます．また，本研究の一部は JSPS 科研費 基盤研究（A）18H03918，および国際共同研究強化（B）19KK0134，ならびに MEXT 科研費 学術変革領域研究（A）「高密度共役の科学」領域研究（20H05862 および 20H05867）の助成を受けて行われました．

〈参 考 文 献〉

1) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, H. Shibata, Adv. Mater., 13 (2001) 1663.
2) H. L. Cheng, M.T. Tang, W. Tuchinda, K. Enomoto, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, A. Saeki, T. Sakurai, M. Omichi, D. Sakamaki, S. Seki, Adv. Mater. Interfaces, 2 (2015) 1400450.
3) W. Tuchinda, K. Enomoto, T. Sakurai, V. S. Padalkar, H. L. Cheng, M. T. Tang, A. Horio, D. Sakamaki, M. Omichi, A. Saeki, K. Kikuchi, Y. Hori, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, S. Seki, ACS Sensors, 1 (2016) 766.
4) A. Horio, T. Sakurai, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, Nanoscale, 8 (2016) 14925.
5) S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, J. Phys. Chem. B, 122 (2018) 8614.
6) T. Sakurai, S. Sakaguchi, Y. Takeshita, K. Kayama, A. Horio, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saitoh, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, S. Seki, ACS Appl. Nano Mater., 3 (2020) 6043.
7) K. Kamiya, K. Kayama, 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., 12 (2021) 4025.
8) M. Nobuoka, K. Kamiya, S. Sakaguchi, A. Idesaki, T. Yamaki, T. Sakurai, S. Seki, J. Photopolym. Sci. Technol., 34 (2021) 167.
9) L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, Nature, 420 (2002) 57.
10) E. C. Garnett, P. Yang, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 9224.