

称号及び氏名	博士（工学） 山本 陽二郎
学位授与の日付	2007年年3月23日
論文名	「Preparation and Application of Newly Designed Nanostructures Using Gold Nanoparticles」 (金ナノ粒子を用いた新規ナノ構造体の作製と応用)
論文審査委員	主査 教授 長岡 勉 副査 教授 辰巳砂 昌弘 副査 教授 井上 博史

論文要旨

金属ナノ粒子応用技術はエレクトロニクス、化学、バイオ、医療、材料などの諸分野において基盤技術となりつつある。ナノ粒子はバルク物質とは異なる性質を持つことがしばしば観測され、多くの研究者が量子サイズや表面プラズモン効果など、ナノ粒子に特有な性質を利用した材料やデバイスの開発を行っている。そのような研究の一つとして、ナノ粒子を高次配列させた粒子集積体の性質と作製技術に関心が集まっている。ナノ粒子配列技術として、単一粒子を個別に配列させる方法が報告されている。この手法では規則性の高い集合体の作製が可能であるが、現状では生産性の面で問題が大きい。一方、粒子と基板の表面に化学的あるいは物理的処理を行い、両者間のみで特異的に起こる分子認識現象を利用して配列させる自己集積法も活発に研究されている。この方法は前者に比べ生産性が高く、今後ナノ加工に対する中核技術として発展する可能性が高い。本論文ではこの自己集積法を用いたナノ金属構造体作成技術について研究を行った。

本論文は、金ナノ粒子を用いた1～3次元構造体の作製とその評価に関する研究をまとめたものである。本論文は、金ナノ粒子に関する緒言と4章から成る研究成果、および結言から構成されている。

第1章は本論文に関する緒言である。

第2章では、チオールが金に化学吸着することを利用した金ナノ粒子の2次

元配列技術とその物性評価について述べた。金ナノ粒子は塩化金酸をクエン酸で還元することにより合成した。得られた金ナノ粒子は約 50 nm の粒径を持つことが透過型電子顕微鏡観測およびサブミクロン粒度分布測定により分かった。本研究で開発した金ナノ粒子配列膜の作製方法は、金ナノ粒子分散液にプラスチック基板とバイндаとして機能するアルキルチオールを加え攪拌するだけの非常に簡単なものである。作製した膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定から粒径約 50 nm の金ナノ粒子が一面に並んでいる様子が観察された。バイнда分子はそのアルキル部位がプラスチック基板と結合し、他方、チオール基は金に化学吸着することにより金ナノ粒子を基板上へ固定し、ナノ粒子膜を形成する。作製された膜の電気抵抗は用いたチオール分子の長さに大きく依存した。ブタンチオールでは導電性が高く ($4.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)、バルクの金 ($7.7 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) とほぼ等しい値を示した。また、バイндаのアルキル基炭素数が 4 ($4.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)、5 ($9.1 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$)、6 ($1.4 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$)、7 ($7.1 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) と増加するにつれて導電性は減少した。これは、金ナノ粒子の表面に修飾されたアルキルチオールの長さが増大することで粒子間ギャップも増大し、そのため膜の電気抵抗が導体から絶縁体にまで変化したためと考えられる。金ナノ粒子間に存在するナノギャップを利用して、センサデバイスや超微小電極など、広範囲な応用が期待できる。またブタンチオールで作製した膜では導電性が金属金に匹敵するほど高く、新しいメッキ技術として電子材料への応用も期待できる。

第 3 章では金ナノ粒子膜の導電性に着目し、電極としての応用について検討した。金ナノ粒子の大きさやチオール分子の長さを変えて膜作製を行い、電極材料としての評価を行った。作製した膜は、そのままでは電気化学的に不活性であったが、前処理として硫酸水溶液中で電位掃引を繰り返すことにより活性化が可能であった。この操作により粒子表面に過剰に存在するチオールが除去されたと考えられる。

種々の酸化還元種に関するサイクリックボルタンメトリ測定を行い、膜の電極としての機能を評価した。その結果、酸化還元種の種類によりその応答に違いが見られた。フェロシアン化物イオン、鉄(III)イオン、メチルビオローゲンでは金平面電極と同程度かそれより小さい電流密度が得られた。これに対して、カテコールアミン類では金平面電極より大きな値が得られた。過酸化水素の酸化還元に関してはピーク電位の移動が顕著であった。酸化電位は約 250 mV 負方向に、還元電位は 300 mV 以上正方向に移動し、強い触媒活性が観測された。この結果より、金ナノ粒子膜電極は過酸化水素検出を定量原理とする酵素センサへの応用が期待される。また、生体関連物質の電気化学計測において妨害物質となることの多いアスコルビン酸の挙動を検討したところ、酸化電流密度は平面電極の約半分となりアスコルビン酸による妨害を低減することができた。こ

のように、金ナノ粒子膜は金平面電極に比べて表面積が大きく、触媒活性も観測されたことから新しい電極材料として期待される。

第4章では、微小な構造体へのめっき手法を確立する目的で金ナノ粒子を用いた導電性ビーズの作製について述べた。現在、表面を導電化処理した大きさ数 μm のプラスチックビーズは、異方導電性膜用の導電体として液晶パネルなどの基板接続に多用されている。現在、実装密度の増大に伴う粒子微小化が求められているが、現状の導電化処理は無電解めっきによるものが主流であり、微小化に関してはより確実に簡便な手法の開発が期待されている。さらに、現在使用されている無電解めっき法ではニッケルめっきを下地とし、その上に金めっき層を作製するため、経済性および環境負荷の点で多くの問題を抱えている。

そこで、第2章に述べた方法でマイクロビーズの金めっきを行い、電子材料としての評価を行った。SEM測定から、ビーズ表面には金ナノ粒子がほぼ1層で吸着している様子が観察され、めっき層の厚さは約30 nmと見積もることができた。しかし、得られた金めっきビーズ1個当たりの電気抵抗は3.8 M Ω と金属金に比べ非常に大きく、このままでは導電性ビーズとしての用途には使用できないことが分かった。このため、ビーズ表面を金イオンで再還元することにより導電性の改善を試みた。この再めっき処理により得られたビーズの電気抵抗は1個当たり1.3 Ω となり、高い導電性を持つビーズの作製が可能となった。SEM観測を行ったところ、表面の金ナノ粒子を核として金が析出し、これがナノ粒子間の空隙を満たしてしていることが観察された。また、再めっき時にニッケル、銀、銅など、金以外の金属イオンで還元することによりそれら金属の皮膜を作製することも可能であった。本章で行った方法は、無電解めっきで必要となるエッチング、感応化、触媒化の各処理工程を不要とし、有害物質の排出が極めて少ない新規めっき手法となった。

第5章では、DNAを鋳型とする金ナノ粒子1次元構造体の作製について述べた。最近、次世代電子材料としての期待からナノワイヤの作製が盛んに試みられている。作製手法の多くはボトムアップ方式であり、DNAやカーボンナノチューブなどのテンプレート上への金属ナノ粒子の固定化が多く報告されている。しかしながら、これらの研究ではナノ粒子の析出が不均一で、規則性の高い一次元配列の作製に成功した例はほとんどない。DNAはポリ陰イオン化合物であり、正電荷を持つ金ナノ粒子を添加することによりDNA鎖に沿った金ナノ粒子ワイヤの作製が可能である。DNAと結合する正電荷金ナノ粒子は、これまで表面保護基を陽イオン性チオールで交換することにより合成されてきた。しかしこの方法では作製に手間がかかり、ナノ粒子の分散安定性にも問題があった。そこで、本章では還元剤にアニリンを用いる新規手法を開発した。本手法によ

り安定性に優れた陽電荷金ナノ粒子の合成が極めて簡便な操作で可能となった。還元剤として用いるアニリンの濃度を選択することにより、約1.5 nmのアニリン修飾金ナノ粒子や、この小粒子が集合してラズベリー状となった粒子も作製することができた。粒子形成過程は吸収スペクトルの経時変化から考察し、その電荷は ζ 電位の測定により確認した。さらに、導電率の測定によって粒子の物理化学的性質を検討した。

このようにして作製した陽電荷担持金ナノ粒子を用い、プラスチック基板上に伸張固定したDNAをテンプレートとする金ナノ粒子の1次元配列を試みた。粒子はDNAに沿って直線的に整列したことから、金ナノ粒子はDNAに対して強い相互作用を持つことが示された。さらに、金ナノ粒子を固定したDNA溶液をあらかじめ調製し、この金属化DNAを基板上に伸張固定させると粒子間隔の大きいネックレス状の1次元ナノ構造物を作製することも可能であった。本章で述べた直線状DNA 1次元構造体はマイクロピペットのみを器具として作製でき、今後次世代電子材料としての発展が期待できる。

第6章に、これまで述べた研究成果について総括を行った。

審査結果の要旨

金属ナノ粒子はナノ構造体作製のための材料として最近注目されている。この論文は金ナノ粒子を用いた薄膜作製技術の開発に関する成果をまとめたものであり、プラスチック基板上にマクロからナノサイズに至るナノ粒子薄膜・構造物の作製を行っている。特に、従来のナノ粒子薄膜作製技術では困難であった高い導電性の付与に成功している。また、開発された方法が低い環境負荷特性を有し、省工程な作製法であることも示している。

本論文では、以下に述べる具体的成果を得ている。

- ① 金のナノ粒子およびバインダとしてアルカンチオールをポリスチレン基板に作用させ、ナノ粒子薄膜が形成されることを見いだした。この薄膜は基板との密着性に優れ、その導電性は用いたバインダ分子の長さによって決定されることを明らかにした。さらに、ブタンチオールをバインダとして用いた場合には金属の金に匹敵する導電性が得られることを示した。
- ② この薄膜が高い導電性を有することから、電気化学計測ための電極としての応用を試みた。電解電流は対象物質の大きさおよび電荷に依存することを示した。これはナノ粒子膜に存在するナノギャップによるものと結論した。また、この薄膜電極は過酸化水素に対して高い活性を示し、グルコースセンサに応用できることを示した。
- ③ 次に微小構造体への適用を行い、5 μm の直径を有するプラスチックビーズへの薄膜作製を試みた。最終的には、1個あたり1 Ω 以下の高い導電性を持つビーズの作製が可能となった。このマイクロビーズは、異方導電性膜の導電粒子として応用が可能であることが示された。
- ④ さらに、ナノ構造体作製に応用する目的で、DNAを鋳型とする1次元ナノ配列技術の開発に取り組んだ。まず、アニリンオリゴマで保護された陽電荷ナノ粒子（粒径1 nm程度）の作製を行った。このナノ粒子を用い、プラスチック基板上に伸長固定したDNAを鋳型とする1次元ナノ構造体の作製に成功した。

以上の研究成果はナノ粒子薄膜作製に対して新しい技術的基盤を与えるとともに、作製された膜が広い工学分野に応用可能であることを示している。従って、この技術は学術的な新規性を有するとともに、ナノ技術の発展に対して工業的にも有益であると考えられる。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有していることも証した。