

ナノ粒子の組織化による材料の高機能化 Functionalization by Nanoparticle Assembly Formation

米澤 徹

Tetsu YONEZAWA, Ph. D.

東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻 准教授
Associate Professor, Department of Chemistry,
School of Science, The University of Tokyo

はじめに

ナノ粒子の機能化について検討され始めて久しく、特に最近非常に研究が盛んになってきている。今回は、組織化による材料の高機能化に着目したナノ粒子の利用について筆者らの研究から選んでご紹介したい。

1. ナノ粒子を用いたデバイス

ナノ粒子を用いたさまざまなデバイスについて検討されている。プラズモン共鳴吸収をナノ粒子の凝集によって制御したセンシングデバイスや、蛍光を利用したデバイス、磁気特性を利用したものや、電子デバイスなども考えられている。我々は、まだ基礎的研究ではあるがこうしたナノ粒子の1次元配列、シリコン上の固定について検討を重ねてきている。その例について少しお伝えしたい。

ナノ粒子の1次元配列形成のためには一般的にはテンプレートが必要である。基板上への制御された修飾や、部分的なスクラッチやエッチング、結晶の示す凹凸の利用、メゾスコピックなホールなど様々な1次元テンプレートが考えられる。筆者らは、アニオン性剛直高分子としてのDNAに着目し、ナノ粒子表面を、非常に小さな(8 Å)4級アンモニウム分子(チオコリンブロミド)でコートしてカチオン化し、DNA上に密に集積させた。図1に金ナノ粒子をDNA上に固定化したTEM写真を示すが、DNA上で金ナノ粒子は自己融合し、ワイヤー状に成長していることが見て取れる¹⁾。他の金属ではこのような自己融合が見られ

ず、金の特徴であると理解される。また、パラジウム粒子を用いて得られたDNA-ナノ粒子組織体をハンドリング(図2)し²⁾、電流-電圧曲線を観察したところ抵抗値は大きいもののオーミックな挙動が見受けられた。

こうした金属ナノ粒子は非常に小さなチャージをた

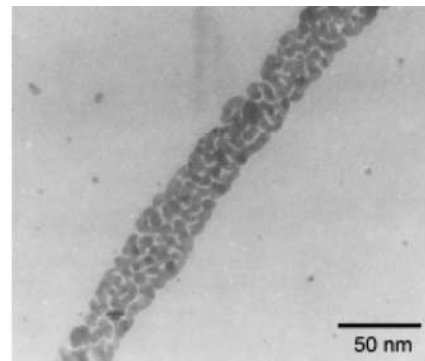


図1 カチオン性金ナノ粒子とDNAとの複合体のTEM写真

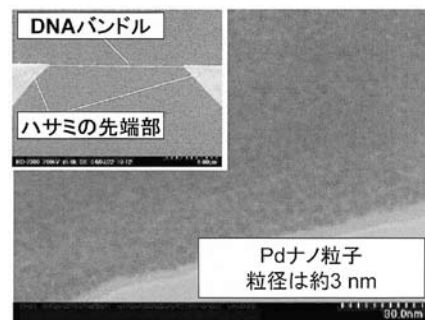


図2 カチオン性パラジウムナノ粒子とDNAとの複合体のSTEM像とハサミをもちいたハンドリング

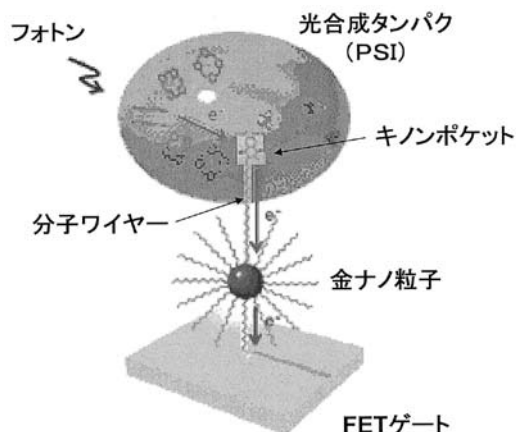


図3 金ナノ粒子を用いたバイオフィトセンサのコンセプト

めることのできるコンデンサとしても動作する。図3に示すような光合成素子を組み込んだナノ粒子デバイスを設計・構築したところ³⁾、光合成素子から供与される電子が導くナノ粒子の持つチャージをFETのゲート電圧によって測定可能であることが見出された。

2. 銅ナノ粒子の応用展開

銅超微粒子・ナノ粒子は、金・銀ナノ粒子に比べ酸化され易いためこれまで多くは検討されてこなかった。しかしながら、近年、銀のマイグレーション問題や価格から、次世代の導電材料としてクローズアップされてきている。我々は、まず高温焼成での銅粒子の応用として、セラミックスコンデンサ（MLCC）の内部電極材料への展開を試みた。

用いた銅ナノ粒子は100–300nmのものであるが、同様の条件で50nmクラスのものも作ることができる。この銅粒子は、表面に存在する有機分子の効果によって酸化が抑制されており、空気中で比較的長期間色変しないことが分かっているものである。この銅粒子をペースト化し、チタン酸バリウム粉と交互に印刷しMLCCを作製した。図4に積層したコンデンサの断面SEM写真を示したが、銅ナノ粒子の粒子径はよく揃っており、非常に密にスタッキングしていることが見て取れる。また、この微粒子を還元雰囲気下において焼成すると、図5のような銅薄膜をつくることができる。

こうして作られたMLCCモジュールを還元雰囲気下に焼結させたところ、連続性の極めて高い銅電極層の形成に成功しており、現状のニッケル粉を用いる場合よりも低温焼成が可能である。

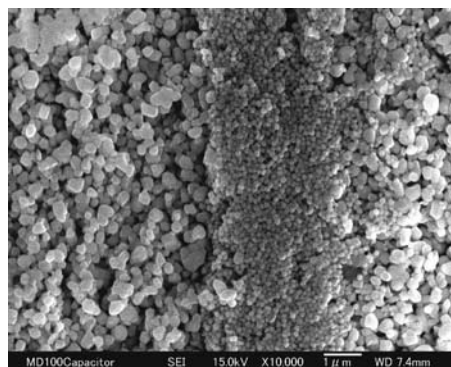


図4 銅を内部電極としたMLCCの断面SEM写真

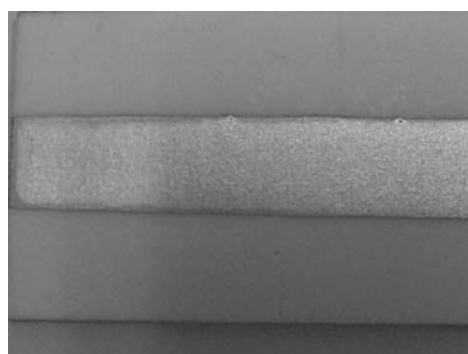


図5 粒径100nmの銅微粒子を900°Cでアニールして作成した銅薄膜

おわりに

ナノ粒子は、その個々の物性や構造にも興味を持たれるが、組織体としての構造や性質にも新しいものがあると期待できる。そこに、例えばナノホトニクス⁴⁾のようなこれまでにない新しい物理の発現が予想される。また、私たちは、田中耕一フェローがノーベル賞を受賞されたレーザー脱離イオン化質量分析（LDI-MS）法への微粒子の応用展開も行っているところである。⁵⁾ 最近の研究については、書籍として刊行したので、ぜひご覧いただきたい。⁶⁾

参考文献

- 1) T. Yonezawa, S. Onoue, and N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, 1172 (2002).
- 2) M. Hosogi, G. Hashiguchi, M. Haga, T. Yonezawa, K. Kakushima, and H. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L955 (2005).
- 3) N. Terasaki, N. Yamamoto, K. Tamada, M. Hattori, T. Hiraga, A. Tohri, I. Sato, M. Iwai, M.

- Iwai, S. Taguchi, I. Enami, Y. Inoue, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, K. Mizuno, M. Murata, H. Nishihara, S. Yoneyama, M. Minakata, T. Ohmori, M. Sakai, and M. Fujii, *Biochim. Biophys. Acta*, **1767**, 653 (2007).
- 4) 大津元一, 「ナノ・フォトニクス」, 米田出版 (1999).
- 5) H. Kawasaki, T. Yonezawa, T. Watanabe, R. Arakawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007).
- 6) 米澤 徹 編集, 「ナノ粒子の創製と応用展開」, フロンティア出版 (2008).

Captions

- Fig. 1 TEM image of cationic Au nanoparticle-DNA composite
- Fig. 2 STEM image of cationic Pd nanoparticle-DNA composite and their handling with tweezers (inset)
- Fig. 3 The concept image of bio- photosensor system with a nanoparticle
- Fig. 4 Cross-sectional SEM image of a Cu-MLCC module before sintering
- Fig. 5 Optical image of Cu films prepared from 100-nm sized Cu particles by firing at 900 °C