

研究課題別評価

1. 研究課題名 金属ナノ粒子超格子の創製とナノ電子デバイスへの応用

2. 研究者氏名 寺西 利治

3. 研究の狙い：

金属ナノ粒子が基板上に規則配列したナノ粒子超格子は、ナノ粒子に特異な電子の粒子性・波動性を利用することにより、次世代ナノ電子・磁気・光デバイスへの応用が可能となる。特に、粒径2nm程度の金属ナノ粒子では、多電子効果による室温でのクーロンブロック現象が発現するため、微細金ナノ粒子を構成単位とした電子一個で稼働する単電子トンネルデバイスへの応用展開が期待されている。ナノ粒子超格子の電子輸送特性は、ナノ粒子の粒径のみならず、超格子の粒子間距離や対称性（波動関数の重なり）に大きく依存することから、本研究では、金ナノ粒子の精密粒径制御、粒子間距離制御、および超格子対称性制御法の確立を目指すとともに、超格子における電子輸送特性について系統的に検討した。

4. 研究結果：

まず、金ナノ粒子二次元超格子における電子輸送特性の粒径依存性を検証するために、金ナノ粒子の精密粒径制御について検討した。水/トリエチレングリコール二相反応により1.5nmアルカンチオール保護金ナノ粒子が容易に得られ、溶媒を留去し得られた固形物を150-250°Cで熱処理することにより、金ナノ粒子の粒径を3.4-9.7nmの範囲で精密に制御することができた。その制御機構が金の融点降下の式で整理されることを提案した。本法は、銀、銅などの金属ナノ粒子にも適用可能であり、極めて有用な粒径制御法である。次に、GaAs基板上に電極間距離500nmのナノギャップ電極を作製し、LB法にて形成させた5.4-nmドデカンチオール保護金ナノ粒子(OT-Au)二次元超格子を転写した。電極間ギャップには、最短で60-70個の金ナノ粒子が並んでいる。この電極間の金ナノ粒子二次元超格子の電子輸送特性を測定したところ、室温では電子はオーミックな挙動を示したが、4.2Kでは閾電圧から電流が流れ始めるクーロンブロック現象に支配されていることが分かった。クーロンブロックを室温で発現するためには、粒径2nm程度の微細なナノ粒子からなる超格子が必要だと考えられる。

そこで次に、2nm程度の微細金ナノ粒子を合成し、かつπ-π相互作用により自己組織化を促進する種々の長さの配位子として、2,6-bis(1'-*n*-thioalkyl)benzimidazol-2-yl)pyridine (TC_nBIP, n=8,10,12)を合成した。一連のTC_nBIPを保護剤として用い金ナノ粒子を合成した結果、n=8,10,12に対しそれぞれ1.9±0.4、1.6±0.3、1.5±0.3 nm (TC_nBIP/Au=1 (mol/mol))の微細金ナノ粒子が得られた。合成した金ナノ粒子DMF溶液を炭素被覆銅グリッド上に展開したところ、配位子間π-π

相互作用に起因する自己組織化により六方晶二次元超格子が得られた。粒子間の配位子層の厚みはそれぞれ1.9、2.3、2.5nmと見積もられ、粒子間距離は配位子長により制御できることが分かった。さらに、金ナノ粒子クロロホルム溶液の気水界面への滴下・熱処理により、この六方晶二次元超格子構造を容易に大面積化でき、物性測定やデバイス展開に非常に有用な手法であると期待できる。次に、TC_nBIPの三座配位子としての機能を利用し、金ナノ粒子DMF溶液にFe(BF₄)₂を添加したところ、Fe²⁺イオンが隣接する粒子のTC_nBIPを架橋錯形成し、粒子間距離をさらに1nm程度広げられることが分かった。

一方、金ナノ粒子の保護配位子として、新たに合成したジエチルアミノ基を有する塩基性配位子を用い、金ナノ粒子合成後、アミノ基と各種有機酸間の酸 - 塩基相互作用に基づく金ナノ粒子の表面修飾を利用した新規二次元超格子の創製について検討した。塩基性配位子存在下で合成した金ナノ粒子は粒径 2.4 ± 0.2 nmであり、ジメチルアセトアミド溶液からの自己組織化により、アモルファス炭素基板上に六方晶二次元超格子を形成した。次に、金ナノ粒子溶液に各種の酸を加え調整した水溶液を親水性基板上に展開したところ、酢酸では粒子間静電反発のため正方晶構造超格子が、またベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸では多点水素結合に起因する擬似ハニカム構造超格子が得られた。

二回対称金ナノ粒子一次元鎖の創製には、テンプレート法を利用した。テンプレートとしてNaCl(110)単結晶をベースとし作製した谷周期 20nm の一次元山谷構造炭素基板を、3.4-nm DT-Au ナノ粒子トルエン溶液に浸漬し、山谷方向に平行に引き上げたところ、20nm 間隔の金ナノ粒子一次元鎖列が形成した。形成した金ナノ粒子一次元鎖列を真空下 300 °C で加熱すると、アスペクト比 2程度の金ナノロッド列が生成した。さらに、炭素基板の折り畳みあるいは積み重ねにより、一次元鎖列が交差したナノ粒子ネットワークが形成することから、本テンプレート法のナノ配線への応用が可能になると期待できる。一方、ナノ粒子の平面パターンニングにおいて、polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) (PS-PVP)トルエン溶液からのスピニングにより基板上に形成されるPS-PVP 単層膜に着目した。PS-PVP トルエン溶液に 5.4-nm DT-Au ナノ粒子を溶解後、単層膜を作製したところ、DT-Au ナノ粒子は PS、PVP 双方に相溶しないため、ミセル周辺に配列した構造を形成した。本法は、保護配位子と高分子の相溶性を考慮することにより、種々のナノ粒子平面パターンを創製できる可能性を有している。

5.自己評価：

アルカンチオール保護金ナノ粒子の固相熱処理による精密粒径制御法の開発は、実験中偶然見出した現象を工夫 発展させたものであり 特殊であるが便利な方法であるのでいろいろな分野の方から興味を持っていただいた。また、多少の変更で他の金属種への適用も容易である点、今後広く展開可能な手法である。種々の微細金ナノ粒子超格子の創製に関しては、弱い相互作用を誘起する配位子の合成や特殊なテンプレートを用いることで、ある程度達成されたものと考えているが、大面積化あるいは任意の場所での超格子形成にはまだ至っておらず、もう少し工夫の余地があったのではないかと思われる。さらに、最終目的である超格子の電子輸送特性に関しては、大きい粒径のアルカンチオール保護金ナノ粒子六方晶二次元超格子の I-V 特性しか測定できておらず、実験の遅さを反省しなくてはならない。粒径、粒子間距離、超格子対称性が、金ナノ粒子二次元超格子の電子輸送特性に及ぼす影響については、早急に再現性のあるデータを得る必要がある。全体として目標達成率は 50%程度であり、物性測定の弱さを克服するため、今後物性グループとの連携を強めなければならない。

6.研究総括の見解：

熱処理により精密に粒径制御した金ナノ粒子およびこれらの二次元パターンニングを行う方法を確立した。この金ナノ粒子の合成法およびパターンニング手法は他の金属への応用が期待できる。また、均一に配列された金属ナノ粒子は光学材料、記録材料など多くの用途への展開が期待されるため、まずは物性測定の進展を期待したい。

7. 主な論文等：

1. T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu and M. Miyake, "Heat-Induced Size Evolution of Gold Nanoparticles in Solid State," *Adv. Mater.* 2001, 13, 1699-1701.
2. T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu, and M. Miyake, "Planar Array of 1D Gold Nanoparticles on Ridge-and-Valley Structured Carbon," *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4210-4211.
3. T. Teranishi, "Metallic Colloids" In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Ed. by A. Hubbard, Marcel Dekker, New York, 2002, p.3314-3327.
4. 寺西利治, 金属ナノ粒子超格子の創製とナノデバイスへの応用," *化学工業*, 2002, 53, 829-835.
5. T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, and M. Miyake, "Size Evolution of Alkanethiol-protected Gold Nanoparticles by Heat-Treatment in the Solid State," *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 2719-2724.
6. B.-H. Sohn, J.-M. Choi, S. I. Yoo, S.-H. Yun, W.-C. Zin, J. C. Jung, M. Kanehara, T. Hirata, and T. Teranishi, "Directed Self-Assembly of Two Kinds of Nanoparticles Utilizing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles," *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 6368-6369.
7. M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano, and T. Teranishi, "Formation of Low-Symmetric 2D Superlattices of Gold Nanoparticles through Surface Modification by Acid-Base Interaction," *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8708-8709.
8. T. Teranishi and M. Miyake, "Metal Nanoparticle Superlattices," In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch/California, 2003.
9. T. Teranishi, "Fabrication and Electronic Properties of Gold Nanoparticle Superlattices," In *Comptes Rendus issue "Dendrimers and Nanosciences"*, Ed. by D. Astruc, Chimie Academie des Sciences, Paris, 2003, in press.
10. 寺西利治, 金原正幸 "金属ナノ粒子の自在自己組織化," *ナノ学会会報*, 印刷中.
11. M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano, and T. Teranishi, "Superlattice Formation from Gold Nanoparticles Protected by Acidic and Basic Ligands," submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
12. M. Kanehara, E. Kodzuka, Y. Oumi, T. Sano, and T. Teranishi, "Fabrication of hcp 2D Superlattices of Small Gold Nanoparticles through Weak Interligand Interaction," submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
13. T. Teranishi, M. Kanehara, E. Kodzuka, Y. Oumi, and T. Sano, "Long Range Ordering of Small Gold Nanoparticles at Air-Water Interface," submitted to *Angew. Chem. Int. Ed.*

招待 依頼講演 国内 11 件、海外 5 件

特許

1. 「ナノスケール山谷構造基板を用いた金ナノ粒子一次元鎖列の製造法」出願番号 (特願 2002-265690)
2. 「金属ナノ粒子低対称性二次元超格子の製造方法」出願番号 (特願 2003-161930)

受賞

1. 2003 年度 「貴金属に関する研究助成金制度」ゴールド賞 (田中貴金属グループ)