

研究課題別評価

1. 研究課題名 制御されたナノ粒子の秩序配列と磁気特性

2. 研究者氏名 米澤 徹

3. 研究の狙い：

目的に応じて新しく合成した保護剤、特にチオール系保護剤を利用し、湿式法によって制御された金属ナノ粒子（磁性・非磁性双方）を大量に調製し、それを有機化学的な手法によって精製して素材として、特に純粋な粉末状態として得ることを目標にし、そうして得られたナノ粒子を、溶媒揮発法、テンプレート法などを利用して特定構造を持つ格子状に 2 次元配列させる。その電気特性や磁気特性などの新規物性を求める。当初は電気特性も狙いであったが、磁気特性に集中するほうがよりインパクトが高いという指摘もあり、そのように展開することを試みる。

テンプレート法としては、シリコンなどの平滑な基板上に形成される自己組織化単分子膜（SAM）を併用した UV リソグラフィー、AFM リソグラフィーや、高秩序性高分子（ブロック共重合体）などが候補として挙げられる。

4. 研究結果：

4.1 制御されたナノ粒子の調製

制御されたナノ粒子の調製においては、チオール系保護剤（配位子）を用いて、様々なナノ粒子を調製し、その応用を検討した。

単分散で安定な銀ナノ粒子の調製においては、従来、均一な金属塩溶液からのナノ粒子調製が、単分散な粒子を調製するのに重要であるとされてきた常識を覆し、不溶性金属塩である AgCl、AgBr、Ag₂O などや銀単体から、カチオン性のチオール保護剤であるチオコリンプロミドを用いることによって、銀ナノ粒子水分散液が調製できることが分かった。特に AgCl からのナノ粒子調製においては、TEM から得られる粒径の相対標準偏差が 7 %程度と極めて小さく、ほぼ一定粒径のナノ粒子が得られたと理解される。この銀粒子は安定で、水に長期間分散し、凝集などを生じないことが分かっている。カチオン性粒子の調製は、下に述べる AFM リソグラフィーによるナノ粒子配列に有効であることが分かった。

単分散で安定な白金族ナノ粒子の調製においては、同じカチオン性ナノ粒子の調製においても、チオール化合物を直接使用することなく、チオエステル化合物を保護剤原料として、直接ナノ粒子が調製できることが分かった。具体的には、チオコリンプロミドに代えて、塩化白金酸、塩化パラジウム酸、塩化ロジウムの水溶液にアセチルチオコリンプロミドを添加して、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを導入したところ、安定な白金、パラジウム、ロジウムのナノ粒子が生成した。得られた分散液にアセトンを導入し、ナノ粒子を再沈殿させ、粉末として得られたナノ粒子の IR、NMR を分析したところ、アセチル基は観察されず、チオールとしてナノ粒子表面に配位していることが明らかとなった。白金族イオンが水素化ホウ素ナトリウムによって還元され、ナノ粒子となり、その粒子自体がアルカリ条件下で触媒として作用して、アセチルチオコリンプロミドが加水分解されてチオコリンプロミドとなってナノ粒子を保護したと考えられる。こうして、様々な金属のカチオン性ナノ粒子が調製可能であることが示された。特にアセチルチオ基を持つ化合物から自己触媒的にチ

オールを生成させながら保護するシステムは、アセチルチオ化合物が一般的にチオール化合物合成の前駆体であることや、チオール化合物がもつ強いにおいを弱めることができることから、実用としてのチオール保護ナノ粒子調製の手法として有効となる可能性が極めて高い。

4.2 カチオン性ナノ粒子の規則配列および固定化

こうして得られた4級アンモニウムで覆われたナノ粒子は、すべての pH 領域で高い正のゼータ電位を有する。こうした粒子はこれまで報告されておらず、極めて重要な特性を有しているといえる。この粒子の表面には正電荷が密に配置されているため、アニオン性表面に吸着する。これまで多くの研究において、静電相互作用で微粒子を基板などに吸着させる場合には、密に粒子が吸着されない可能性が高いとされてきた。しかしながら、それは密に吸着されないという実験結果から直観的に想像されたものであって実際は誤りである。我々はすでに、たとえば2分子膜や高密度のSAM(自己組織化単分子膜)によって形成される高い正電荷を持つ(大きな正のゼータ電位を持つ)基板表面ではナノ粒子が高密度にほぼ単粒子層として吸着することを示している。また、これらの結果はDLVO理論からも支持されている。それと同様に、粒子表面の電荷密度が非常に高い場合においても、ナノ粒子は反対電荷をもつ基板の上に密に吸着する。つまり、基板もしくは粒子表面の電荷密度が高ければ、ナノ粒子は密に基板の上に充填されると考えてよい。

チオコリンブロミドで保護された金ナノ粒子は?-DNAとの混合により、DNA上に密に吸着することが分かる。興味深いことに、それらの粒子は融合している。このサンプルはDNAとナノ粒子との混合後、直ちにグリッド上に混合液を滴下し乾燥させ、2時間後にはTEM観察したものである。つまり、常温で吸着後2時間でナノ粒子は融合し、DNA上でナノワイヤーとも呼ぶべき物質に変化している。これは金に特徴的な現象であった。

常温での金ナノ粒子の融合は、ナノ粒子表面の不安定性からきているものと考えられる。金属はサイズが小さくなると融点が次第に下がり、ナノサイズになることで急激に低下することが分かっている。しかし、非常に小さなナノ粒子でも常温で融解することはない。実際、チオコリンブロミドよりもさらに長鎖のカチオン性チオールで保護され、粒径もチオコリンブロミド保護金ナノ粒子よりも小さいような金ナノ粒子をDNA上に密に吸着させても、それらの金ナノ粒子は常温では融合を起こさない。つまり、ここで見られる金ナノ粒子の融合は、材質が金であることと、粒子同士の間隔が非常に小さくなっていることに起因するものと理解される。

また、ナノ粒子のシリコン基板上への固定化も高い表面電荷を有するカチオン性ナノ粒子によって容易に行うことができる。まず、シリコン表面上の自然酸化膜上に4級アンモニウム基を末端に持つシランカップリング剤を用いてカチオン性SAMを形成する。このことで自然酸化膜表面は極めて高い親水性を有する表面に変化する。その表面に導電性AFMチップをあてて、通電することによってシリコン基板を部分的に酸化し、シリカに変化させることができる。シリカはアニオン性表面であるため、この基板をカチオン性ナノ粒子分散液に浸漬することによってナノ粒子をアニオン部分にのみ選択的に吸着させることが可能となり、ナノ粒子から金属ナノ細線を構築できる可能性が広がった。

4.3 安定な軽遷移金属ナノ粒子の調製

軽遷移金属のナノ粒子調製は、安定で小さいものを得ることが極めて難しい。それは、表面の酸化が進行しやすく2-3nmサイズのナノ粒子では、完全にイオン状態に戻ってしまうことも多い

からである。それを打破するためには、ナノ粒子表面に酸素を近づけないか、ナノ粒子表面にある原子を酸化されないような電子状態にするかということが必要になってくると思われる。

研究では、銅ナノ粒子をチオール系配位子のうち、フッ素系のものを用いて水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として調製した。比較としてアルカンチオールを保護剤として同様に銅ナノ粒子を調製した。両者とも、調製直後は黒褐色の色を呈し、ナノ粒子が生成したことを示していた。しかしながら、アルカンチオール保護銅ナノ粒子分散液は次第に色が薄くなり、最終的には褐色の色は失われ、青みがかった色になった。これは、銅原子が Cu^{2+} イオンに戻ってしまったことを示唆しており、実際、電子顕微鏡観察をしてもほとんど何も観察されなかった。それに対し、フッ素系チオールで保護した場合には、1ヶ月以上褐色を呈しており酸化が進まない。実際、TEM および HRTEM 観察を行ったところ、銅の結晶格子が観察され、ナノ粒子の酸化がフッ素系チオールで抑制されることが分かる。残念ながら、詳細な酸化抑制機構はまだ明確ではないが、 CF_2 によるなんらかの効果があるものと理解している。

5. 自己評価：

本事業に採択され、ナノ粒子の調製、規則配列形成ならびに固定化について検討することができたことは、私にとって、研究の進展の上で大きな転換点となった。研究は企画を立てていたときに考えていたほど簡単ではなく、途中で2度の異動もあって、目的は達せられたとはいえない。かつ同様なプロジェクトも打ち立てられてしまった。しかし、途中で得られた副産物は意外と多く、カチオン性粒子をアニオン表面上に非常に密に吸着させることができ、細線や Layer-by-layer 構造を形成することができる、シリコン上に共有結合的にナノ粒子を固定化できる、糖化合物をシリコン上に固定化して、タンパク質（ナノ粒子と同程度の大きさ）の認識・固定が可能であることが見出された。また、オリゴペプチドを表面に有するナノ粒子を安定に得ることができ、今後のバイオ材料への応用展開も可能となった。今後は、さらに、規則的なナノ粒子配列、特に特別な格子構造をもつものの構築を目指し、本事業の最終目標であった磁気特性発現を目指していきたいと考えている。

6. 研究総括の見解：

保護剤を利用して、制御された純粋な金属ナノ粒子粉末を作製し、特定構造を持つ格子状に2次元配列させることで磁気特性などの新規物性を求めることを目標とした研究であり、白金族や軽遷移金属などの各種金属の単分散ナノ粒子の新しい調製法を確立したことは今後のナノテクノロジーの発展に大きく寄与すると高く評価できる。しかし、途中で大学を2度移動するという障害もあって、当初の目標であった規則的にナノ粒子を配列した格子構造の構築や磁気特性発現には到達していないものの、ナノ粒子からの細線や積層構造を形成したり、シリコン上へのナノ粒子を固定化できることを見出しており、磁気特性の分野以外への広がりも視野に入れて今後の展開が期待される。

7. 主な論文等：

原著論文

1. Y. Masuda, M. Itoh, T. Yonezawa, and K. Koumoto "Low-dimensional arrangement of SiO_2 particles", *Langmuir*, 18(10), 4155-4159 (2002).

2. S. Nakao, K. Torigoe, K. Kon-no, and T. Yonezawa, 'Self-Assembled One-Dimensional Arrays of Gold-Dendron Nanocomposites', The Journal of Physical Chemistry B, 106(47), 12097-12100 (2002).
3. T. Yonezawa, H. Genda, and K. Koumoto, 'Cationic Silver Nanoparticles Dispersed in Water Prepared from Insoluble Salts', Chemistry Letters, 32, 194-195 (2003).
4. T. Yonezawa, S. Onoue, and N. Kimizuka, 'Metal Coating of DNA Molecules by Cationic, Metastable Gold Nanoparticles', Chemistry Letters, 2002(12), 1172- 1173.
5. T. Yonezawa, H. Matsune, and N. Kimizuka, 'Formation of Isolated Spherical Three-dimensional Nanoparticle Assembly as Stable Submicron-Sized Units by Using an Inorganic Wrapping Technique', Advanced Materials, 15(6), 499-503 (2003).
6. N. Shirahata, T. Yonezawa, Y. Miura, K. Kobayashi, and K. Koumoto, 'Patterned Adsorption of Protein onto Carbohydrate Monolayer Immobilized on Si', Langmuir, 19 (22), 9107-9109 (2003).
7. N. Shirahata, T. Yonezawa, W. S. Seo, and K. Koumoto, 'Photo-induced Cleavage of Alkyl Monolayers on Si', Langmuir, in press.

解説

1. 米澤 徹,河本邦仁, 無機微粒子・ナノ粒子の配列した集積材料の作成と機能, マテリアルステージ, 1(6), 42-46 (2001)
2. 米澤 徹, カチオン性イソニトリル保護剤を用いた貴金属ナノ粒子の調製, 高分子加工, 51(8), 343-347 (2002).
3. 米澤 徹, 湿式法による制御された金属ナノ粒子の調製と応用 - 規則配列への展開 - , 日本化学会,コロイドおよび界面化学部会 ニュースレター, 27(4), 2-4 (2002).
4. 米澤 徹, 「自己組織化」で実現する化学分野のナノテクノロジー, 図解 ナノテク活用技術のすべて, 川合知二監修、工業調査会、東京、pp.211-214、2002 年 11 月
5. 米澤 徹, 「フレッシュマンのための「ナノテク・キーワード」- ナノテク活用技術の流れを読む - 自己組織化 / 自己集積」, 化学装置, 45(3), 28-30 (2003).
6. 米澤 徹, ナノ微粒子湿式合成法における問題点と解決方法, 「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」第 1 章・第 5 節、技術情報協会、pp. 48-57、東京、2003 年 5 月
7. 米澤 徹, 添加剤 (保護剤・安定剤等) 効果と最適選定・配合, 「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」第 3 章・第 3 節、技術情報協会、pp. 268-277、東京、2003 年 5 月

招待講演

1. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の多様性」, 宇宙環境利用に関する先導的応用化研究 材料分野ワークショップ ～微粒子・ナノ構造体・自己組織化～、2001 年 1 月 (東京・JA ビル)
2. 米澤 徹, 「単分散金属ナノ粒子の湿式合成と秩序配列を持った集合体の作成」, ナノ領域分子集合体研究会 第 1 回研究会、2001 年 7 月 (愛知県産業貿易館)
3. T. Yonezawa, Y. Masuda, and K. Koumoto, "Ordered Assembly of Nano- and Micro-Particles by Surface Modification", Frontiers of Surface Engineering 2001 (FSE 2001), IC-07, 2001.10 (Nagoya Congress Center)
4. T. Yonezawa, "Biomimetic Arrangement of Metal Nanoparticles", Second International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-2), Toyota Auditorium, 2002.1 (Nagoya University)
5. 米澤 徹, 「ナノ粒子の調製と集積挙動」, 分子研研究会 ナノ粒子・クラスター研究の現状と将来への提言, 2002 年 2 月 (愛知県岡崎市・岡崎コンファレンスセンター)
6. 米澤 徹, 「金ナノ粒子の低次元集積」, 日本化学会第 81 春季年会、特別企画 金ナノ粒子の新領域, 3S7-09、2002 年 3 月 (東京・早稲田大学)
7. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の湿式調製と物性ならびに集積挙動」, 第 55 回 コロイドおよび界面化学討論会、1A06、2002 年 9 月 12 日 (仙台市・東北大学)
8. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子のさまざまな表面保護剤と配列構造」, 第 8 回 3次元マイクロ構造の研究会、2002 年 3 月 (名古屋市・名古屋大学)
9. 米澤 徹, 「貴金属ナノ粒子の湿式調製法と構造・物性」, 分子研研究会 「クラスター・ジャイアントクラスター・ナノ粒子の分子科学」, 2003 年 2 月 18 日 (愛知県岡崎市・岡崎コンファレンスセンター)
10. 米澤 徹, 「クラスターから微粒子まで:なぜ、何をどう作るか」, 第 19 回現代コロイド・界面化学基礎講座、日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 主催、2003 年 5 月 15 日 (東京・化学会館)
11. 米澤 徹, 「湿式法によるナノ粒子調製と構造、その固定化」, 学振公開シンポジウム 機能性ナノマテリアルとその実用化に向けて、日本学術振興会 未踏・ナノデバイステクノロジー第 151 委員会 主催、2003 年 7 月 25 日 (東京・東洋大学白山キャンパス)
12. 米澤 徹, 「ナノ構造を作る - 金属微粒子:何をどう作るか」, 2003 年度第 1 回ナノ高分子ワークショップ 「ゆっくりナノテク 全容がわかるワークショップ」, 高分子学会、新エネルギー・産業技術総合開発機構 共催、2003 年 8 月 29 日 (静岡県三島市・東レ研修センター)

出願特許

1. 「撥水・撥油表面の作製方法と該表面を有する構造体」 特願 2001-069908

2. 金属ナノサイズ粒子とその製造方法」特願 2001-337283
3. 銀ナノ粒子の製造方法」特願 2002-61538
4. シリコン上の有機単分子膜の光パターニング」特願 2002-115642
5. シリコン基板上への無機物の固定」特願 2003-026906
6. 「S基板上への単分子膜の形成方法」特願 2003-026871
7. アニオン性基板上へのナノ細線の形成」特願 2003-170620
8. 表面保護された無機ナノ粒子およびその製造方法」特願 2003-306501