

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月22日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2011

課題番号：22655021

研究課題名（和文） ナノギャップ電極の自己組織化的作製方法の開発とその分析化学的应用
 研究課題名（英文） Development of fabrication techniques of nano-gapped electrodes based on self-assembly protocols and their applications to analytical chemistry

研究代表者

長岡 勉 (NAGAOKA TSUTOMU)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00172510

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、分子電子デバイス (molecular electronic device) の作製に必要とされるナノギャップ電極を自己組織的に作製することを目的とした。ナノギャップ電極間にレセプタ (リガンド) 分子を挿入し、その分子導電挙動を利用した電子デバイスの作製を行った。ナノギャップ電極アレイを樹脂マイクロビーズ上に作製し、このビーズの導電挙動を解析することにより、ナノギャップ電極の評価をおこない、ナノギャップ電極がナノサイズ化学センサとして機能することを確認した。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, we have developed fabrication techniques of nano-gapped electrodes using metal nanoparticle array, which was structured on plastic microbeads. The conductivity change of the microbeads was monitored to evaluate the electronic behavior of the array, and thus fabricated array was applied to biomaterial sensing to develop micro- and nano-sized chemical sensors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	0	2,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：分子デバイス，化学センサ，ナノ接合，金ナノ粒子，電流検出，マイクロビーズ
 導電性ポリマー，過酸化

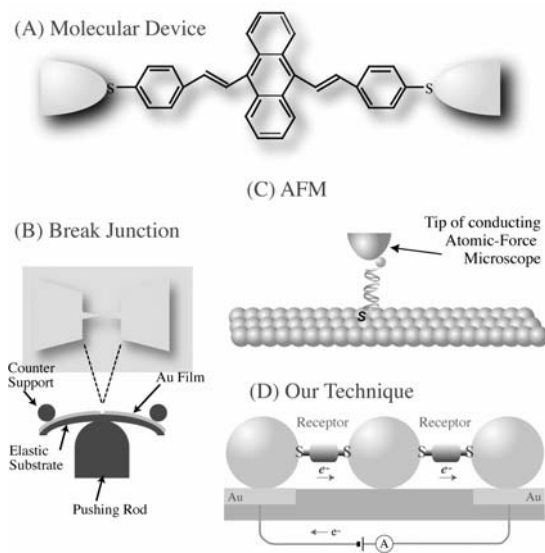
1. 研究開始当初の背景

分子電子デバイス (molecular electronic device) は、ナノギャップ電極に分子を挿入し、その導電挙動を観測してナノサイズの電子デバイスを作製することを意図している (図1)。この分子として適当なレセプタ (リガンド) を配置すれば、究極の微小センサが作

製できる。このような考えの基に本研究ではナノ粒子の間に自己組織的に作製されるナノ空間に着目して研究を行った。

図1Aに示すように、ナノギャップ電極間にレセプタ分子が挿入できれば目的のデバイスが作製できる。しかしながら、ナノメータ間隔の電極を再現性よく作製することは

現状では困難である。これまで、Break junction や走査型顕微鏡を用いる手法が報告されているが、実用的な分子デバイスの作製方法としてはいずれも適切ではない。このような理由から、我々のグループでは金のナノ粒子間に自己組織化的に作製できるナノギャップ電極の作製を行ってきた。この研究ではこの手法をさらに発展させ、より実用性に優れた



デバイス作製技術の検討を行った。
図1 分子デバイスの実現方法

2. 研究の目的

ナノギャップ電極はナノメートル間隔で隔てられた金属電極であり、その間に分子がちょうど挿入できる間隔となる。分子が挿入されると電極の電気的性質（導電性、電気容量）が変化するため、これを分析化学的に利用することが可能である。本研究の目的は、このナノギャップ電極の作製技術を確立し、分析化学的応用を考えることにある。具体的には以下の項目を検討した。

- 1) ナノ粒子アレイ被覆マイクロビーズの作製
- 2) 自己組織化ナノギャップ電極の性能評価
- 3) ナノ接合の電気特性評価

3. 研究の方法

本研究課題ではナノギャップの自己組織化的作製手法の検討を行った。このため、当研究室でこれまで系統的に研究してきた直径数マイクロメートル程度の樹脂ビーズに金あるいは銀などからなるナノ粒子アレイをその表面に作製した。ナノ粒子間にナノギャップを作製するために、長鎖チオールを用いてアレイを作製した。チオールは金属ナノ粒子と自発的に結合するので、マイクロビーズ上にナノ粒子アレイは自発的に作製され、その結果、ナノギャップがナノ粒子間に生成する。

4. 研究成果

研究目的に示した項目に従って、研究成果を以下に説明する。

1) ナノ粒子アレイ被覆マイクロビーズの作製

マイクロビーズは市販の樹脂ビーズを使用した。このビーズをバインダ（長鎖チオール）および金属ナノ粒子を含む溶液中で混合し、ナノ粒子アレイを樹脂表面上に作製した（図2）。

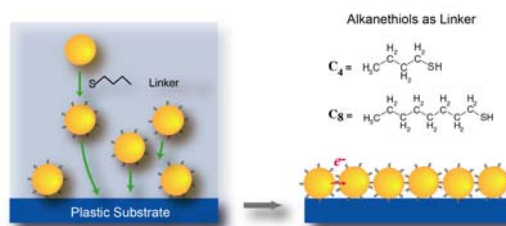


図2 ナノ粒アレイ作製手法の原理

図3に示すマイクロビーズは数マイクロメートル径のポリスチレンビーズを30 nmの金或いは銀のナノ粒子で被覆したもので、当研究室の独自技術で作製されたものである。

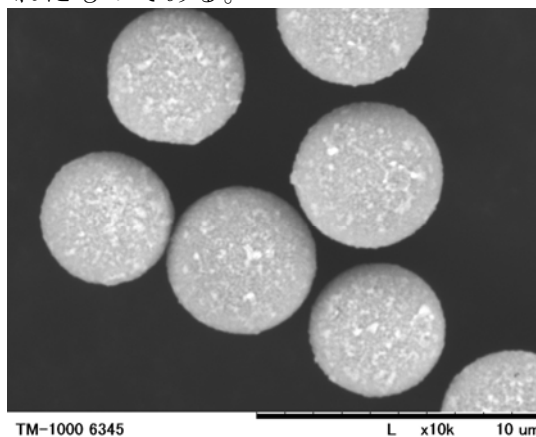


図3 作製したナノ粒アレイ被覆マイクロビーズの（SEM画像）

バインダの疎水端は樹脂ビーズ表面と相互作用し、また、チオール端はナノ粒子と結合するので（図2）、密着性に優れたナノ粒子アレイが作製できた。このアレイは樹脂表面と結合すると共に、ナノ粒子間はバインダで隔てられているので、ナノギャップが自己組織的に得られた。導電性は、用いたバインダの分子鎖長を変化させることで容易に制御できることが分かった。

2) 自己組織化ナノギャップ電極の性能評価
ナノギャップ電極が自己組織化により作製可能であることを見いだしたので、この手法を中心にして作製技術の確立を目指した。ナノギャップを有するナノ粒子アレイを長

鎖チオールを用いて樹脂マイクロビーズ上に作製した。得られたマイクロビーズの導電性を測定したところ、作製条件により数メガオームから1オーム程度のものが得られ、以下の導電性測定に利用できることが分かった。図4に1粒子ビーズ導電性測定装置を示す。



図4 1粒子マイクロビーズ導電性測定装置

測定された導電性を基にして、ギャップとなるチオールの長さを変化させてビーズの総抵抗の変化を考察したところ、炭素鎖の長いチオールではその分子間にインターディジットな配向が認められた。

これらの考察により、均一なナノ粒子アレイの作製を行うことが可能となった。また、この樹脂ビーズの熱測定(TG/MS測定)を行うことにより、ナノ粒子アレイの作製原理についての考察を行った。さらに、電気抵抗をACインピーダンス法などにより、精密に評価することにより性能試験および導電性メカニズムの検討を行った。

3) ナノ接合の電気特性評価

上記成果で作製したナノ粒子アレイ被覆マイクロビーズを用い、ナノ接合が作製されているかを、DC導電性およびACインピーダンスによる評価を行い、接合の特性を評価し、センサ作製のための基礎的データとして検討した。特に性能評価として機能性を検討するため、AC特性を中心に検討を加えた。また、バイオ関連物質を存在させたときの電気抵抗の変化についても検討を行った。

ここでは主に、マイクロビーズ導電性の制御とビーズへの分析化学的機能付与について述べる。

実験では数MΩ程度の導電性ビーズを利したが、測定の再現性のためには、できるだけ抵抗のばらつきの少ないビーズが必要となる。図4の測定器を用いてビーズの1個当たりの導電性を測定したところ、標準偏差が10%以内のビーズの作製に成功し、基板上に配置した電極

により測定を行うことが可能になった。さらにSEM等の観測により、金ナノ粒子は均一に樹脂表面に固定されていることが分かった。

これらの結果を得て、金ナノ粒子被覆樹脂ビーズへの機能性付与に関して、研究を行った。DNAプローブ、アビジンを粒子表面に修飾した樹脂ビーズ、および導電性ポリマー分子鑄型機能を有する樹脂ビーズの開発に成功した。

検討の結果、安定な金属-分子-金属接合が極めて容易に作製できることが実験的に判明したので、これらの成果を基に微小化学センサへの応用を目指し以下の研究を行った。

1) バイオビーズの作製 実用的な分析化学的検討を行うため、金被覆マイクロビーズの表面にチオール化したバイオレセプタを修飾した。まず、磁性ビーズの表面に金ナノ粒子を用いて下地金メッキを施した。その後無電解メッキ法により、さらに緻密な金被覆ビーズを作製した。この操作により、機能性発現のための足場を作製した。表面への金属の導入によりチオールを用いた自己組織化反応が利用できる。この原理により機能性物質を修飾して、検討を行った。結合原理としてビオチン-アビジン結合を用いた。

2) 金メッキ磁性樹脂ビーズの機能評価 ビーズ表面へのレセプタ修飾量は市販磁性樹脂マイクロビーズを上回る高密度修飾が可能であった。修飾量は蛍光スペクトルにより決定し、蛍光顕微鏡観測によっても結合を確認した。

3) ビーズの固定と電氣的測定および定量感度の検討

プローブ電極を作製し、基板との間に上記ビーズを固定し測定を行った結果、修飾層の存在が導電性変化として観察された。

以上の成果が得られたことより、自己組織化的に作製されたナノギャップ電極が導電性微小化学センサとして機能することが確認され、研究目的を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Nagaoka, H. Shiigi, S. Tokonami, K. Saimatsu, "Entrapment of Whole Cell Bacteria into Conducting Polymers", *J. Flow Injection Anal.*, in press, 査読有
- ② S. Tokonami, K. Saimatsu, Y. Nakadoi, M. Furuta, H. Shiigi, T. Nagaoka, "Vertical

Immobilization of Viable Bacilliform Bacteria into Polypyrrole Films”, *Anal. Sci.*, **28**, 319-321, 2012, **DOI**: 10.2116/analsci.28.319, 査読有

- ③ R. Morita, R. Inoue, S. Tokonami, Y. Yamamoto, M. Nakayama, H. Nakao, H. Shiigi, T. Nagaoka, “Organic-inorganic Hybrid Nanoraspberry Consisted of Gold Nanoparticle and Aniline Oligomer”, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, K95-K100, 2011, **DOI**: 10.1149/1.3549166, 査読有

[学会発表] (計 2件)

- ① T. Nagaoka, H. Shiigi, S. Tokonami, Y. Yamamoto “Gold Nanoparticle Arrays for Analytical Applications”, ICAS2011, 2011年5月24日 (京都国際会議場)
- ② T. Miyashita, Y. Mizutani, S. Tokonami, Y. Yamamoto, H. Shiigi, and T. Nagaoka, “Preparation of Gold Coated Plastic Microbeads for Separation Analysis”, Pacificchem 2010, 2010年12月19日 (Honolulu)

[図書] (計 3件)

- ① T. Nagaoka and H. Shiigi, Nova Science Publishers, Inc., “An Environmentally-friendly Plastic Coating Technique Using Gold Nanoparticles for Nanoelectronic Device Applications in Environmentally Harmonious Chemistry for the 21st Century”, Chapter 9, 2010, 163-179.
- ② N. Uehara and T. Nagaoka, WILEY-VCH, “Gold-polymer Nanocomposites for Bioimaging and Biosensing in Nanocomposites, Chapter 6, 2010, 199-240
- ③ S. Tokonami, H. Shiigi, T. Nagaoka, WILEY-VCH, “Nanostructured Thin Films and Surfaces”, Volume 5, Chapter 5, 2009, 175-202.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 勉 (NAGAOKA TSUTOMU)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：00172510

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：