

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510167

研究課題名(和文)細胞内外における局所刺激を可能にするナノ光触媒を用いた化学反応誘起プローブの開発

研究課題名(英文)Development of chemical reaction induction probe that enable local stimulation inside or outside of living cell

研究代表者

新ヶ谷 義隆 (SHINGAYA, YOSHITAKA)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：40354344

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、走査プローブ顕微鏡の金属探針の先端に局所電場増強効果を有する酸化金属ナノロッドを形成し、電場増強領域にナノスケールの光触媒を配置することによって、局所的に光触媒反応を起こすことができる局所化学反応誘起プローブの作製方法を確立する。光照射時のケルビンプローブ顕微鏡測定により、ナノロッド内での光起電力の空間分布が得られた。また、陽極酸化法によってナノロッド内で局所酸化を引き起こすことができた。また、液中ラマン-AFMシステムの構築、および液中で動作するマルチプローブAFMの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：We tried to establish fabrication technique for a local chemical reaction induction probe. We used metal oxide nanorod that have local electric field enhancement effect and nanoscale photo catalyst was placed in the active site. Kelvin probe force microscope measurement was carried out for observing spatial distribution of photo voltage in a nanorod. Local oxidation of nanorod was succeeded by anode oxidation with AFM. We have successfully constructed AFM-RAMAN system and multiple-probe AFM system working in liquid.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：酸化金属ナノロッド 光触媒 原子間力顕微鏡 マルチプローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

自然界が長い年月をかけて達成した生物のしくみには、依然として未知の部分が多く残されている。個々の細胞の機能をナノスケールで理解することは、細胞機能のより原理的な理解を深めることができ、生物の機能を模倣して人工的に機能性デバイスを造り出す上で欠くことのできない情報が得られると考えられる。特に生物の情報処理のしくみをナノスケールで理解することは、将来、脳型コンピュータを開発する上でも重要である。脳型コンピュータを人工的に作製する上で、どのような機能を有する構造を人工的に造れば生体機能を再現できるのか、生体細胞の情報伝達、情報処理の原子分子スケールの理解は脳型コンピュータを実現する方法への明確な指針を与えてくれる。

このような生体細胞の情報伝達・情報処理のメカニズムを解明する上で重要となるのがナノスケールの分解能で局所的に化学反応を誘起するなどの刺激を与えるプローブである。本研究ではナノスケールに集光された光と光触媒ナノ結晶を組み合わせ、局所化学反応誘起プローブを作製し、細胞内外の任意位置において、10nmの空間分解能で化学反応を誘起できるようにすることを目標とした。

2. 研究の目的

本研究では、走査プローブ顕微鏡の金属探針の先端に局所電場増強効果を有する酸化金属ナノロッドを形成し、電場増強領域にナノスケールの光触媒を配置することによって、局所的に光触媒反応を起こすことができる局所化学反応誘起プローブの作製方法を確立する。さらにこの局所化学反応誘起プローブを液中マルチプローブ原子間力顕微鏡に導入し、生体細胞内外で化学反応を誘起することを目的としている。

3. 研究の方法

(1)酸化タングステンナノロッドの光触媒活性の局所性について検討するため、光照射下での光起電力の分布をケルビンプローブ顕微鏡で計測した。

(2)本研究では酸化タングステンナノロッド内に局所的に完全に酸化された三酸化タングステンを作製し、これをナノ光触媒として用いる計画を立てた。局所的に三酸化タングステンを作製する方法として原子間力顕微鏡(AFM)を用いた陽極酸化法を試みた。

(3)酸化タングステンナノロッド内に局所的に三酸化タングステンを作製したナノロッドの光触媒活性の空間分布をラマン散乱分光を介して調べる実験を計画した。これを遂行するために液中で動作する原子間力顕微鏡にラマン散乱分光を組み合わせたシステムを構築した。

(4)本研究では、局所化学反応誘起プローブを用いて生体細胞内外で化学反応を誘起す

ることを目的としている。これを実現するためには局所化学反応誘起プローブとセンサープローブを任意位置で近接させる必要がある。我々はこれをマルチプローブ原子間力顕微鏡によって実現させることを試みた。液中で動作するマルチプローブ原子間力顕微鏡を構築し、その動作を確認した。

4. 研究成果

(1)酸化タングステンナノロッドの光起電力計測

はじめに酸化タングステンナノロッド自体に光触媒能が存在することを確かめ、その空間分布を得るために、酸化タングステンナノロッドに光照射した際の光起電力のマッピングをケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて、計測した。プローブにはPtIr コーティングを施したシリコンカンチレバーを用いている。図は酸化インジウムスズ(ITO)コーティングを施したガラス基板に分散した酸化タングステンナノロッドの原子間力顕微鏡像および光照射前後のケルビンプローブフォース顕微鏡像である。光照射は波長 532nm の DPSS レーザーを用いてガラス基板下部から行った。レーザー光は40倍の対物レンズを用いて集光し基板上的ナノロッドに照射している。図1(a)は酸化タ

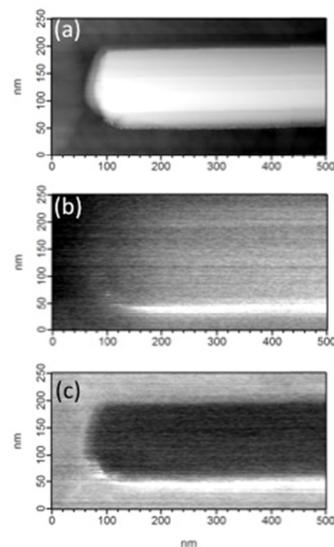


図1 (a)酸化タングステンナノロッドのAFM像 (b)ポテンシャル像(光照射なし) (c)ポテンシャル像(532nmの光照射時)

ングステンナノロッドの原子間力顕微鏡像である。(b)は光照射をしていない状態で得られたポテンシャル像である。基板部分とナノロッド部分の電位差はほとんどなく 10mV以下である。(c)は光照射時のポテンシャル像であり、ナノロッド部分は基板部分より30mV 低くなっていることが分かる。この電位差は光起電力によって生じたものと考えられる。電位の空間分布はナノロッド内で一様であり、局所的に高い光触媒反応が期待できる箇所を見つけることはできなかった。

(2)陽極酸化法による酸化タングステンナノロッドの局所酸化

酸化タングステンナノロッド内に局所的に光触媒活性を有する領域を導入するために原子間力顕微鏡を用いた陽極酸化法によって、中間酸化物である酸化タングステンナノロッドを完全に酸化し、局所的に三酸化タングステンを形成することを試みた。酸化タングステンナノロッドはITO蒸着ガラス基板上に分散し、プローブには PtIr コートシリコンカンチレバーを用い、ITO 膜とプローブ間に電圧を印加した。原子間力顕微鏡像はタッピングモードで形状像を得た後にコンタクトモードでプローブを接触させた状態で電圧を印加し、プローブをスキャンした。陽極酸化は大気中計測時にプローブ先端近傍に生じるウォーターメニスカスを利用して行った。図2 (a)は直径 87nm の酸化タングステンナノロッドに約 200nm 間隔で 3 か所の陽極酸化を施した後の原子間力顕微鏡である。図中の矢印は陽極酸化を施した位置を表している。陽極酸化はプローブ側に-8V の電圧を印加した状態でナノロッドの軸方向と直交する方向にプローブをスキャンして行った。(b)はラインプロファイルである。陽極酸化を施した場所では高さ 3nm の突起が形成されていることが分かる。これは、酸化タングステンナノロッドが完全に酸化されることによって、体積増加が生じたためのもと考えられる。この方法によって、ナノロッド内に局所的に光触媒活性が高い場所を導入することが期待できる。

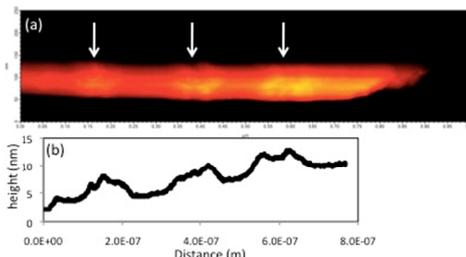


図2 陽極酸化法によって作製した酸化タングステンナノロッド内の局所酸化領域の原子間力顕微鏡像(a)とラインプロファイル(b)

(3)酸化タングステンナノロッドを先端に取り付けたプローブを用いた液中AFM観察

我々はこれまでに酸化タングステンナノロッドをプローブ先端に取り付けた超尖鋭ナノプローブを作製し、これをマルチプローブ走査トンネル顕微鏡に用いて、ナノ材料の電気伝導測定を行ってきた。⁽¹⁾これらの測定はすべて超高真空環境下で行っており、ナノロッドを取り付けたプローブの液中での使用実績はない。本研究では局所化学反応誘起プローブとして、細胞内外でこのプローブを利用することを目的としているため、液中での使用可能であるかどうかをまず確かめた。

図3 (a)はタングステンプローブの先端に

酸化タングステンナノロッドを取り付けたプローブの光学顕微鏡像である。直径 50nm、長さ 5 μ m のナノロッドはタングステンプローブとの接合部にレーザーを照射することに

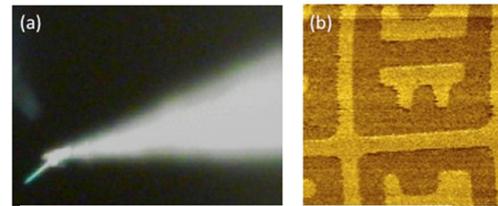


図3 (a)酸化タングステンナノロッドを先端に取り付けたプローブの光学顕微鏡像。ナノロッドの長さ5 μ m。(b)(a)を用いて液中で得られた標準サンプルの原子間力顕微鏡像

よって融着した。(b)は液中で得られた標準サンプルの周波数変調原子間力顕微鏡である。液中でも問題なく動作することを確認した。プローブの高アスペクト比を反映した空間分解能の高い原子間力顕微鏡像が得られている。

(4)原子間力顕微鏡-ラマン分光融合装置

つぎに、酸化タングステンナノロッドに光照射した際にナノロッド表面で起こる化学反応の空間分布をラマン散乱分光を介してマッピングする実験を計画した。この実験を実現するために、はじめに倒立型顕微鏡上で動作するアサイラム社製液中原子間力顕微鏡に HeNe レーザー、白色ファイバー光源、分光器、検出器を増設したシステムの構築を行った。図4 は実際に構築した AFM-RAMAN システムの写真である。レーザー光は、倒立顕微鏡背面から導入し、エッジフィルターを用いて反射させ、収差補正環付き対物レンズを用いて集光し、透明基板を透過させ、サンプルに照射する。後方散乱したラマン散乱光は、同じ対物レンズを用いて集められ、エッジフィルターを透した後に分光器に導入し冷却 CCD を用いてスペクトルを得た。

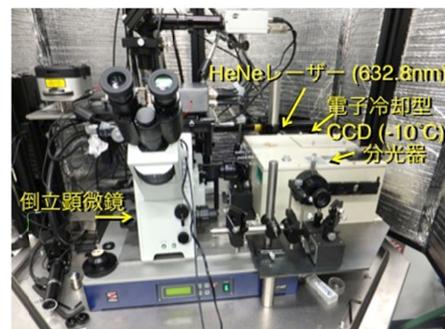


図4 構築した原子間力顕微鏡-ラマン分光融合装置

図5 は構築した原子間力顕微鏡-ラマン分光融合装置で実際に測定したグラファイトフレークのラマン散乱スペクトルである。グ

ラファイトはスコッチテープ法により石英ガラス基板上に剥離した。厚さは5nmである。(b)は原子間力顕微鏡による形状像を示して

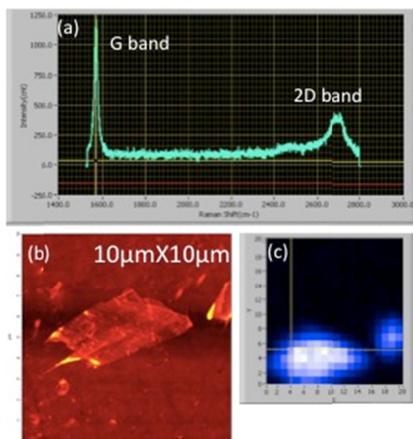


図5 (a) AFM-RAMANシステムによって得られたグラファイトフレークのラマン散乱スペクトル。(b) グラファイトフレークのAFM像。(c) Gband強度のラマンマッピング

いる。(c)はGbandの強度を20point × 20pointでマッピングしたものである。形状像とよく一致していることが分かる。この計測システムを用いて、酸化タンゲステンナノロッドの光触媒活性の空間分布に関する検討を行った。しかしながら、現在までに化学反応を示唆するラマン散乱スペクトルは得られていない。この原因については明らかになっておらず、引き続き検討中である。

(5)液中で動作するマルチプローブ原子間力顕微鏡の構築

本研究では、局所化学反応誘起プローブを用いて生体細胞内外で化学反応を誘起することを目的としている。これを実現するためには局所化学反応誘起プローブとセンサープローブを任意位置で近接させる必要が

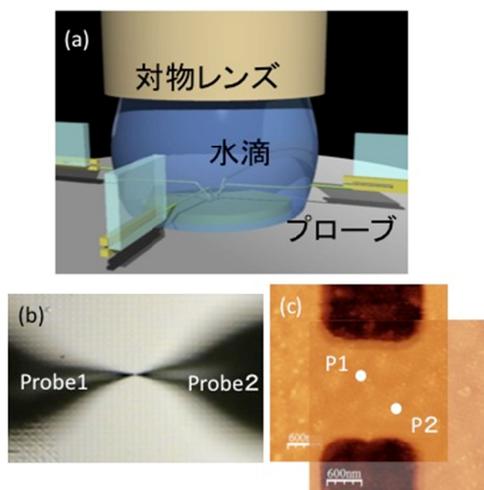


図6 (a)液中マルチプローブ原子間力顕微鏡のセットアップの模式図 (b)液中2プローブ計測時の光学顕微鏡像 (c) 2プローブによって同時に得られた形状像

ある。これを実現するためにマルチプローブ原子間力顕微鏡を用いた。我々はこれまでにマルチプローブ走査プローブ顕微鏡技術を確立し、ナノスケールの電気計測に用いてきた。(2)しかしながら、液中で動作するシステムは実現していなかった。本研究では細胞内外で化学反応誘起を行うため、液中で動作させる必要がある。図6 (a)は今回構築した液中マルチプローブ原子間力顕微鏡の模式図である。フォースセンサーとして、音叉型水晶振動子を用い、その先端に長さ7mmのタンゲステンワイヤを取り付け、タンゲステンワイヤ部分のみを液滴内に挿入し、原子間力顕微鏡観察を行った。液滴は水浸対物レンズとサンプルの間に形成した。(b)は原子間力顕微鏡観察時の2本のプローブ先端の光学顕微鏡像である。(c)は2本のプローブによって同時に得られた標準サンプルの原子間力顕微鏡像である。2つの形状像を重ね合わせることによって、このときのプローブ間の距離は890nmと見積もることができる。この技術は、局所化学反応誘起プローブを生体細胞に適用する上で非常に重要な基盤技術である。

参考文献

- O.Kubo et al, Appl. Phys. Lett., 88, 254101 (2006)
- T. Nakayama et al, Advanced Materials, 24, 1675 (2012)
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 0 件)
- 〔学会発表〕(計 6 件)
- Y. Shingaya, D. Miao, J. Xu, R. Creasey, M. Aono, T. Nakayama, KFM measurement of neuromorphic network system with MP-SPM, MANA International symposium 2015, 2015年3月11日
- Y. Shingaya, D. Miao, J. Xu, R. Creasey, M. Aono, T. Nakayama, Development of compact multiple-probe AFM/KFM for neuromorphic nanostructures, 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2014年12月13日
- Y. Shingaya, D. Miao, J. Xu, R. Creasey, M. Aono, T. Nakayama, Development of compact multiple-probe AFM/KFM for electrical measurement in various environment, The 2nd International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures, Tokyo, 2014年11月27日

Y. Shingaya, D. Miao, J. Xu, R. Creasey, M. Aono, T. Nakayama, Development of compact 4 probe AFM/KFM for investigation of electrical property in nanoscale, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, 2014年11月4日
Y. Shingaya, J. Xu, R. Creasey, M. Aono, T. Nakayama, Development of compact multiple scanning probe AFM/KFM for local potential distribution measurement, MANA International symposium 2014, 2014年3月5日
Y. Shingaya, J. Xu, T. Nakayama, Development of compact multiple scanning probe force microscope for electrical measurement of neuromorphic nanodevice, MANA International symposium 2013, Tsukuba, 2013年2月27日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新ヶ谷義隆 (SHINGAYA YOSHITAKA)

独立行政法人物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、MANA 研究者

研究者番号：40354344

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

中山知信 (NAKAYAMA TOMONOBU)

独立行政法人物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、グループリーダー

研究者番号：30354343