

令和 2 年 11 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13614

研究課題名(和文) ナノスケール熱制御に向けたナノ粒子超格子構造のプログラマブル融合化

研究課題名(英文) Programmable surface fusion of the nanoparticle superlattice for nanoscale thermal management

研究代表者

田川 美穂 (Tagawa, Miho)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：40512330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：DNA修飾ナノ粒子超格子の単結晶を、レジンなどの固定法を用いずに、結晶の平衡系であるワルフ多面体形状を保ったまま直接乾燥により構造安定化することに成功した。DNA修飾ナノ粒子超格子の水和状態におけるナノ粒子の体積率を変化させることで、直接乾燥後も構造を維持できる条件を検討した。その結果、水和状態においてナノ粒子体積率が高いときに、直接乾燥後も構造を維持しやすいことを発見した。更に、電子線照射により、超格子中のナノ粒子の表面のみが融解し、隣接粒子と融合することを発見した。本手法は、フォノン結晶の前駆体作製法として有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

デバイスの小型化や情報処理量の増加に伴い、ナノスケールの熱制御が必要不可欠となってきた。トップダウン的方法により金属ナノ粒子の積層構造を作製し、バルクの熱伝導率と比較してナノ構造化による熱伝導率変化を測定する研究は行われていた。しかし、トップダウン的方法でナノ構造を精密に制御するのは難しく、正確な熱伝導率測定も困難であった。本手法で金属ナノ構造を高精度に制御できるため、今後ナノ構造と熱輸送(フォノン輸送)の関係解明に貢献すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated the successful wulff polyhedral formation of direct dehydrated DNA-guided nanoparticle single crystals.

DNA-functionalized nanoparticles were crystallized through slowly cooling from 65 C to 25 C. The crystal structure of assembled DNA-NP superlattices were analyzed by SAXS before and after dehydrations. Dried samples were also imaged by SEM and TEM. The perfect forming conditions after dehydration were adjusted by changing volume fraction of nanoparticles per unit in solution. We finally confirmed wulff polyhedral formation of DNA-NP superlattices at higher volume fractions. We have succeeded, for the first time, in the structure analysis of direct dehydrated DNA-NP superlattices. We also confirmed the surface fusion of nearest-neighboring nanoparticles in a DNA-NP superlattice by electron beam irradiation. The technique has great potential as assembling method of precursor of phononic crystals.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：DNA ナノ粒子 コロイド結晶成長 X線小角散乱 機能性ナノ材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

デバイスの小型化や情報処理量の増加に伴い、ナノスケールの熱制御が必要不可欠となってきた。ナノスケールの熱の伝播の理解や制御方法確立に向けて、米・欧・中ではトップ大学を中心に研究体制強化が急速に進んでいる。我国ではフォノン輸送のシミュレーションやトップダウン的方法によるフォノン制御のための多結晶体作成の報告がされているが、他分野との融合はこれからの課題である。特に、エネルギーの有効利用の観点から、ゼーベック効果を利用した熱電変換半導体材料が重要視されている。高い熱電変換効率を得るためには、バルク並みの高い電気伝導率を保持したまま熱伝導率を低減させる必要がある。有効な方法として、ナノ構造化により積極的に界面を作り、半導体の熱伝導を担うフォノンが伝播できないようにする方法が注目を浴びている [T. Hori et al., *Appl. Phys. Lett.*, 106, 171901, 2015]。図1は、界面の影響を受けて散乱し伝播できないフォノンに対し、影響を受けずに伝播できるキャリアを示す。フォノンの平均自由行程に対し、キャリアのそれの方が小さいために、キャリアは界面の影響を受けずに伝播することができる。このように、フォノンが影響を受ける界面間距離、つまりナノ結晶の粒径の大きさの制御及びその構造化はフォノン伝播制御そのものであり、ナノ多結晶体をいかに精度良く設計・作製するかが鍵となる。

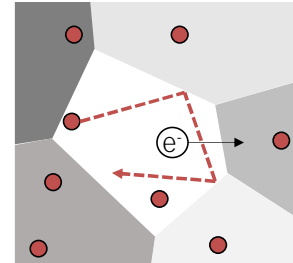


図1. フォノンとキャリアの輸送のイメージ図

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ構造とフォノン伝導性の関係を明らかにするための精密なナノ構造作製を、DNA をリガンドとして用いたナノ粒子の自己集合で確立することである。具体的には、配列設計をした DNA をナノ粒子に修飾した DNA 修飾ナノ粒子 (DNA-NP) を、DNA ハイブリダイゼーションによる結合で自己集合的に結晶化し、フォノン結晶の前駆体となるナノ粒子超格子を作製する。DNA の塩基配列により DNA-NP 間の相互作用と結合を制御することができるため、様々な結晶構造を自由にデザインして作製することができ、精密なナノ構造作製法として適している。更に、その構造を保ったままナノ粒子同士を融合し、ナノスケール熱制御のための周期性の良い融合化ナノ多結晶体 (フォノン結晶) 作製法として有効であることを示す。

### 3. 研究の方法

二種類の異なる一本鎖 DNA を粒径 7.9-19.0 nm の金ナノ粒子にそれぞれ修飾し、DNA 修飾ナノ粒子 (DNA-NP) を作製した。この DNA-NP を架橋 DNA と混合し、昇温、徐冷することで DNA-NP 超格子を作製した。結晶構造の確認のために、乾燥前・乾燥前後の DNA-NP 超格子を X 線小角散乱 (SAXS) 測定した。さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて乾燥した DNA-NP 超格子の結晶形状を、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて透過像を観察した。

### 4. 研究成果

水和状態におけるナノ粒子の体積率を変化させることで、直接乾燥後も構造を維持できる条件を検討した。その結果、水和状態においてナノ粒子体積率が高いときに、直接乾燥後も構造を維持しやすいことを発見した。更に、電子線照射により、超格子中のナノ粒子の表面のみが融解し、隣接粒子と融合することを発見した。本手法は、フォノン結晶の前駆体作製法として有効であることを示した。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計 2件)

Tagawa Miho, Isogai Takumi, Sumi Hayato, Kojima Shoko, Structure control of nanoparticle superstructures with DNA nanostructure, *Impact* 3 (2018) 72-73 (査読無し, 招待)

DOI: 10.21820/23987073.2018.3.72

T. Isogai, S. Nakada, N Yoshida, H. Sumi, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, Phase transition process in DDAB supported lipid bilayer, *Journal of Crystal Growth* 468 (2017) 88-92 (査読あり)

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.063

#### [学会発表](計 10件)

T. Isogai, H. Sumi, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, DNA-controlled assembly of 2D nanoparticle lattices on lipid bilayers, 17th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF17), 2018

H. Sumi, T. Isogai, S. Kojima, N. Ohta, H. Sekiguchi, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, Structural change and stability analysis of DNA-guided nanoparticle fcc superlattice by dehydration, International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals

(ISSCGF), 2018

H. Sumi, T. Isogai, S. Kojima, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, Dehydration stability analysis of DNA-guided nanoparticle superlattices, MRS fall meeting (MATERIALS RESEARCH SOCIETY), 2018

磯貝卓巳, 鷺見隼人, 小島瞳子, 太田昇, 関口博史, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, カチオンによる DNA 修飾ナノ粒子の配列制御, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018

小島瞳子, 鷺見隼人, 磯貝卓巳, 太田昇, 関口博史, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, 枯湯効果を利用した DNA 修飾ナノ粒子結晶のサイズ向上, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018

鷺見隼人, 磯貝卓巳, 小島瞳子, 太田昇, 関口博史, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, DNA 修飾ナノ粒子を用いたコロイド単結晶の脱水に伴う構造変化と安定性の解析, 第 47 回結晶成長国内会議, 2018

磯貝卓巳, 鷺見隼人, 小島瞳子, 太田昇, 関口博史, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, DNA 修飾ナノ粒子の結晶化における溶媒組成の結晶構造への影響, 第 47 回結晶成長国内会議, 2018

鷺見隼人, 磯貝卓巳, 吉田直矢, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, DNA 修飾ナノ粒子超格子を前駆体としたウルフ多面体型コロイド結晶の形成, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017

鷺見隼人, 磯貝卓巳, 吉田直矢, 原田俊太, 宇治原徹, 田川美穂, DNA 修飾ナノ粒子超格子を前駆体としたウルフ多面体型コロイド結晶の形成, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017

T. Isogai, H. Sumi, R. Tero, S. Harada, T. Ujihara, M. Tagawa, Two-dimensional assembly of DNA-functionalized gold nanoparticles on lipid bilayer, The first International Workshop by the 174th Committee JSPS "Symbiosis of Biology and Nanodevices", 2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 超格子構造体、及び製造方法

発明者: 鷺見隼人、田川美穂、宇治原徹

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特許願 2017-046570 号

出願年: 平成 29 年

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

[http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100006436\\_ja.html](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100006436_ja.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。