

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25年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550136

研究課題名（和文）DNAナノ繊維を用いるプラズモニック光・電子ナノデバイスの創製

研究課題名（英文）Development of plasmonic devices with DNA nanofibers

研究代表者

中尾 秀信（NAKAO HIDENOBU）

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主任研究員

研究者番号：80421395

研究成果の概要（和文）：DNAをナノ繊維化し、その中に金属ナノ粒子が一次元に結合した金属ナノ繊維を開発した。金属ナノ繊維において電磁（光）場は強く局在することができ、この低濃度化学物質の検出や光エネルギーの伝搬が可能となった。また基板表面の金属ナノ繊維は他の基板表面に写し取ることが可能であった。この事を利用すれば、金属ナノ繊維を使った複雑なパターンを基板表面に作製できるため、ナノスケールの新しい光・電子回路を作製できる。

研究成果の概要（英文）：A successful method have been developed for preparing highly orderd metallic nanofibers by evaporation-induced self-assembly with DNA and AgNPs. Prepared metallic nanofibers showed single molecule detection and electromagnetic waves (light) propagation because of strongly localized light field. The present one-step approach can be used as a general method for the growth and patterning of metallic nanofibers, and it is potentially a low-cost and easily scalable approach for large-scale fabrication of 1D plasmonic and other nanostructure devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：DNA、プラズモニクス、金属ナノアレイ、転写印刷、バイオナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

21世紀の高度情報化社会では光情報通信、光情報記録、光情報表示、各種光情報入出力インターフェースなどのシステムの高性能化が強く要求されている。このシステムを支える光交換機の光スイッチアレイの入出力チャンネル数も各々10,000必要となる。このような多数の光スイッチからなるアレイをシステムに組み込むためには各光スイッチ

のデバイス寸法を100nm以下に小型化し、超低消費電力化する必要がある。しかし現在の光リソグラフィを基とする半導体プロセスは光の回折限界に依存するため、100nm以下の微細加工は困難である。さらなる微細加工にはX線や電子線といった大がかりな装置が必要となる。一方でデバイスそのものが小型化できても、光の回折限界以下（100nm以下）のデバイスへの通常伝搬光の導入は原理

的に不可能である。したがって 21 世紀の新しい光情報通信システムを実現するには新しい概念・技術によるナノスケール機能構造体の構築と通常の光伝搬に代わる新たな電磁波モードの導入が不可欠である。

2. 研究の目的

光の回折限界を超えたナノメートル領域での光の制御を可能とするために、直径数十 nm で長さが数百 μm 以上の DNA ナノファイバを基板表面に整列固定し、これをテンプレートとした 1 次元金属ナノ構造群（金属ナノアレイ）を作製し、特異な光伝搬・電流スイッチング機能を検討する。特に金属ナノアレイに沿った光伝搬および光照射による電流変化を観測し、また既存のポリマー導波路及びマイクロ電極パターンと金属ナノアレイを接続することで、ナノスケールの光・電子デバイスとしての機能評価と応用性を検討する。

3. 研究の方法

本研究は基板表面に伸張・整列固定した DNA ナノファイバを作製し、これをテンプレートにして金属ナノ粒子を固定、または金属イオンを還元することで金属ナノアレイを作製する。金属ナノアレイの光学応答を測定し、光伝搬および光電流特性すぐれたアレイ構造の決定と創成を行う。また転写印刷技術を利用して、作製した金属ナノアレイをポリマー導波路及びマイクロ電極パターン上へ再配置し、それら特性評価を行う。これにより本開発技術が既存の光・電子デバイス技術との融合が可能であることを証明し、現行の光・電子デバイスのさらなる向上のための要素技術になりえることを実証する。

4. 研究成果

作製された金属ナノ繊維の暗視野光学顕微鏡写真を図 1 に示す。金や銀などの金属ナノ粒子はその形状により局在プラズモン共鳴エネルギーは異なるため、暗視野観察においてそれらの共鳴波長に応じた様々な色調の散乱光が観察された。

2 つまたはそれ以上のナノ粒子がお互いの

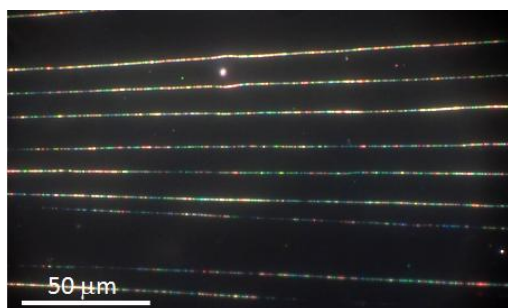


図 1 銀ナノ粒子を 1 次元配列させた金属ナノ繊維の暗視野光学顕微鏡写真

粒径程度に接近するとき、粒子間プラズモンカップリングが生じるため、その局在プラズ

モン共鳴ピークは長波長側にシフトする。金属ナノ繊維作製時の金属ナノ粒子濃度を濃くするにつれて、観察される金属ナノ繊維の色調はレッドシフトした。また金属ナノ繊維に平行に入射光を照射したとき、レッドシフトはより顕著であり、金属ナノ繊維中の金属ナノ粒子の結合は一次元的であると言える。この事は SEM および AFM 観察からも明らかであった（図 2）。

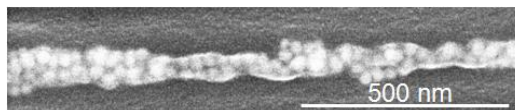


図 2 金属ナノ繊維の SEM 写真

上述したように、金属ナノ粒子が密に接近して並ぶと、粒子間のプラズモンカップリングによりその局在プラズモン共鳴ピークは低エネルギー側にシフトする。そのような粒子間において電磁場（光場）は強く局在化されるため、金属ナノ繊維上において広範囲にわたる強い光場の局在化が期待できる。近年そのような強く局在化した光場は表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering: SERS）を増強させる反応場として機能することが知られており、1 分子レベルでの分子の検出を可能にする。単一の金属ナノ繊維の SERS イメージを図 3 に示す。金属ナノ粒子が十分に結合した金属ナノ繊維上において、より強い強度を持った DNA 由

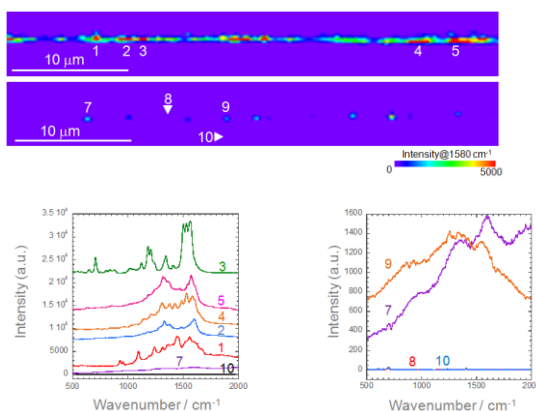


図 3 金属ナノ繊維の SERS イメージ

来の SERS スペクトルが観測できた。金属ナノ粒子がない部位に比べ、SERS 強度は 10^3 以上の増大が確認されており、金属ナノ繊維が SERS 反応場として有効であることが分かった。

またこのような金属ナノアレイは、粒子間のプラズモンカップリングを介して電磁（光）エネルギーを伝搬させることができるため、光の回折限界を超えたナノスケール光導波路（プラズモン導波路）として機能する

と期待できる。数 mm の長さを持つ我々の金属ナノアレイはそのような光学特性を顕微鏡観察下において容易に評価できる。単一の金属ナノ繊維上に 635 nm のレーザを照射した際のエネルギー伝搬の様子を光学顕微鏡により確認した。金属ナノ繊維上照射スポットを中心に 2-3 μm 程度のエネルギー伝搬を示す散乱光を観測した。エネルギー伝搬は十分に金属ナノ粒子が結合した金属ナノ繊維においてのみ観測された。

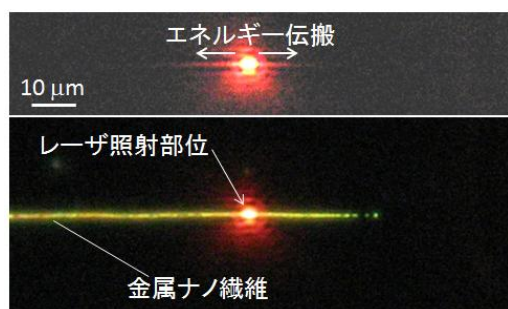


図 4 金属ナノ繊維上のエネルギー伝搬を示す光学顕微鏡写真

金属ナノ繊維を電極幅 10 μm 、電極ギャップ間 5 μm のくし型電極上に転写印刷を行い、635nm のレーザ照射ありなしにおける電圧電流応答を測定した。しかしながら、明確な違いを議論できるほど十分な測定結果に至らなかった。この原因として、金属ナノ繊維を覆う DNA が絶縁体として電極上での電子授受を妨げていることが考えられた。

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 6 件)

- (1) H. Nakao, S. Tokonami, T. Hamada, H. Shiigi, F. Iwata and Y. Takeda,
Direct observation of one-dimensional plasmon coupling in metallic nanofibers prepared by evaporation-induced self-assembly with DNA
Nanoscale 2012,4, 6814-6822 査読あり
- (2) H. Shiigi, R. Morita, Y. Muranaka, S. Tokonami, Y. Yamamoto, H. Nakao, and T. Nagaoka,
Mass Production of Monodisperse Gold Nanoparticles in Polyaniline Matrix Electrochemical/Electroless Deposition
J. Electrochem. Soc., 2012, 159, D442-D446 査読あり
- (3) T. Kobori, J. Watanabe and H. Nakao
Gold Nanoparticles as Localization Markers for Direct and Live Imaging of Particle Absorption through a Caco-2 Cell Mono layer Using Dark-Field Microscopy
Anal.Sci., 2012, 28, 61-64 査読あり

- (4) R. Morita, R. Inoue, S. Tokonami, Y. Yamamoto, M. Nakayama, H. Nakao, H. Shiigi and T. Nagaoka
Organic-Inorganic Hybrid Nanoraspberry Consisted of Gold Nanoparticle and Aniline Oligomer
J. Electrochem. Soc., 2011, 158, K95-K100. 査読あり
- (5) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
溶媒蒸発により生じる DNA の自己集合を用いて構築される金ナノ粒子アレイの偏光特性
表面科学 2011, 32, 451-456. 査読あり
- (6) 中尾秀信
DNA ナノファイバを用いる 1 次元金属ナノアレイの創製
電気学会誌 2010, 130, 812-815. 査読あり

[学会発表] (計 17 件)

- (1) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
溶媒蒸発により生じる DNA の自己集合を用いて形成される金属ナノファイバ上における表面増強ラマン散乱
平成 24 年度 日本分光学会年次講演会
2012/11/27-2012/11/29 東京
- (2) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
DNA ナノファイバ中の銀ナノ粒子プラズモンの一次元カップリング
第 32 回表面科学学術講
2012/11/20-2012/11/22 宮城
- (3) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Gold Nanoparticle Arrays Prepared by Evaporation-Induced Self-Assembly with DNA
Gold 2012
2012/09/05-2012/09/08 東京
- (4) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Plasmonic 1D nanostructures prepared with DNA nanofibers
ICN+T 2012
2012/07/23-2012/07/27 フランス
- (5) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
DNA ナノファイバ上に沿って結合した金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴
第 61 回高分子学会年次
2012/05/29-2012/05/31 横浜
- (6) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
気液界面移動により構築される金属ナノアレイ
有機バイオ・表面界面研究会
2011/09/09 千葉
- (7) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Microspectroscopic Analysis of Metal Nanoparticle Arrays prepared with Highly Aligned DNA Nanofibers
EURO analysis 16

- 2011/09/11-2011/09/15 セルビア
- (8) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Simple Rote for Constructing Plasmonic 1D Nanostructures on a Solid Surface
TACT 2011 International Thin Films Conference
- 2011/11/20-2011/11/23 台湾
- (9) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
溶媒蒸発により生じる DNA の自己集合を用いて構築される金ナノ粒子アレイの偏光特性
第 60 回高分子学会年次
2011/05/25-2011/05/27 大阪
- (10) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Preparation of metallic nanoarrays with DNA nanofibers
Fifth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology
2011/02/07-2011/02/11 ニュージーランド
- (11) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
Highly Aligned Nanoarrays Prepared by Solvent Evaporation-Induced Self-Assembly with DNA
Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
2011/03/16-2011/03/18 宮城
- (12) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
溶媒蒸発により生じる DNA の自己集合を用いて構築されるナノファイバ・アレイ
第 13 回 SPM 研究会
2011/03/06-2011/03/07 新潟
- (13) 中尾秀信、林 英樹、椎木 弘
DNA ナノファイバ中に配列した金ナノ粒子の偏光特性
第 30 表面科学学術講演
2010/11/04-2010/11/06 大阪
- (14) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
DNA ナノファイバ上に構築される金属ナノ構造の顕微分光測定
平成 22 年度日本分光学会年次講演会
2010/11/18-2010/11/20 京都
- (15) 中尾秀信、椎木 弘、武田良彦
DNA ナノファイバを用いる金属ナノアレイの構築とその分光特性
日本分光学会 ナノ分光部会・生細胞分光部会 シンポジウム 東京
2010/12/10-2010/12/10
- (16) 中尾秀信、林 英樹、椎木 弘
高整列化 DNA ナノファイバにより構築される金属ナノアレイ
第 59 回高分子学会年次大会
2010/05/26-2010/05/28 横浜
- (17) 中尾秀信、林 英樹、椎木 弘
整列化 DNA ナノファイバ・アレイの AFM および暗視野光学顕微鏡観察
有機バイオ SPM 研究会

2010/09/03-2010/09/03 千葉

[図書] (計 2 件)

- (1) H. Nakao, “Simple Approaches for Constructing Metallic Nanoarrays on a Solid Surface”, Progress in Nanophotonics 1, Springer, Chapter 5, 161–187 (2011).
- (2) T. Kobori, H. Nakao, “Xanthan Gum - Basic Properties, Applications, and Future Perspective in Nanotechnology”, Polysaccharides: Development, Properties and Applications, NOVA Scientific Publishers, Inc., Chapter 16, 379–393 (2010).

[その他]

<http://www.nims.go.jp/group/ionbeam/IonBeamGroup/Research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾秀信 (NAKAO HIDENOBU)

独立行政法人物質・材料研究機構・
量子ビームユニット・主任研究員

研究者番号 : 80421395

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)