

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656385

研究課題名（和文） 薄膜技術と蛋白質結晶化技術の融合による規則配列磁性ナノ粒子の創製

研究課題名（英文） Fabrication of regularly aligned magnetic nanoparticle by combination of thin-film-growth technique and crystallization of protein

研究代表者

白土 優 (SHIRATSUCHI YU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70379121

研究成果の概要（和文）： 金属は、原子を最小構成単位として結晶を形成する。薄膜では、原子を、薄膜を形成させる下地層の結晶構造を反映させたエピタキシャル成長させることが出来る。一方、蛋白質は、蛋白質1つを構成単位とする結晶を形成する。本研究では、蛋白質の結晶成長に薄膜のエピタキシャル成長の概念を導入することで、蛋白質の結晶成長制御を試みた。特に、蛋白質として球殻構造を有する高耐熱菌 PfV を用いて、PfV 内に磁性ナノ粒子を合成することで、規則配列した磁性ナノ粒子の合成の可能性についても検討した。

研究成果の概要（英文）： Metal constructs a crystal with a unit of atom. Especially in the thin film, the atoms can align in an epitaxial manner on the underlying layer. On the other hand, protein also constructs a crystal with a unit of one protein cage structure. In this study, we investigated the control of crystal growth of protein by applying concept of the epitaxial growth to the protein crystal. In particular, *Pyrococcus furiosus* virus-like particle (PfV) which has a core inside was used and we investigated the synthesis of the magnetic nanoparticle inside the PfV and the possibility of the regular alignment of magnetic nanoparticles by applying the above concept of crystal growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・磁気物性

1. 研究開始当初の背景

磁性材料は、ハードディスクドライブなどの磁気記録を始め、電磁波吸収帯、モーター、発電機等に広く利用されている。特に、IT 社会におけるデジタル記録、記憶において、磁気記録の役割は極めて大きい。現在のハードディスクドライブは、磁性体を薄膜上に 2 次元に配列させた 2 次元磁気記録方式である。この方式では、磁気記録媒体として、Co ベースの磁性ナノ粒子を 2 次元的にランダム配列させ、磁気ヘッドによりランダムアクセスすることで磁気記録を行っている。1990 年

代以降、本方式の磁気記録媒体を用いて、100 Gbit/inch² 以上の高密度磁気記録を実現してきた。従来の磁気記憶装置の記録密度上昇は、特に、磁気ヘッドがスピンドル型に移行した後は、磁気記録媒体である磁性ナノ粒子の微細化によるところが大きい。一方で、本技術の延長として更に磁気記憶装置の記録密度を上昇させるには、磁性ナノ粒子サイズを 10 nm 以下の粒径とする必要がある。こうしたサイズの磁性ナノ粒子では、磁化の熱ゆらぎが顕著となり、最終的には超常磁性限界と呼ばれる 2 次元磁気記録の限界を迎える。こ

うした課題に対する磁性材料の観点からのアプローチとして、L1₀型 FePt などの高磁気異方性材料を用いる方法が提案されているが、この場合、磁気記録媒体となる磁性ナノ粒子の磁化反転（情報書き込み）に、数テスラの磁場を必要とすることになり、現存するいかなる磁性材料を磁気ヘッドに用いた場合でも書き込み不可能となる問題が指摘されている。こうした課題に対する一つの解決策は、新しい超高密度磁気記憶システムの構築にあるものと思われ、3次元磁気記録方式もその一つの候補となり得る。

2. 研究の目的

3次元磁気記憶方式などの新しい超高密度磁気記憶の実現には、いうまでもなく、これを実現できる記録媒体が必要になる。3次元磁気記憶の場合、磁性ナノ粒子を3次元かつ規則的（周期的）に配列させることが必要になる。しかしながら、磁性ナノ粒子の規則配列は、2次元、3次元ともに、チャレンジングな研究課題として、研究が進められている。

従来の磁性ナノ粒子の配列方法は、主として、磁性ナノ粒子の表面を表面活性剤で被覆し、ナノ粒子間の分子間力を利用する方法が用いられているが、この方法では、磁性ナノ粒子の3次元規則配列が困難である。こうした状況の中、本研究では、球殻蛋白質内部への磁性ナノ粒子の合成と蛋白質の結晶化機能を利用した全く新しい方法で、磁性ナノ粒子の3次元規則配列の可能性を検討することとした。特に、蛋白質の結晶化の際に、薄膜の結晶成長の概念を導入することで、デバイス応用に必須となる、固体基板上での蛋白質結晶の結晶成長の制御も試みた。

3. 研究の方法

薄膜作製技術と薄膜成長におけるエピタクシアル成長の概念を蛋白質の結晶化過程に応用することで、磁性ナノ粒子を3次元規則に配列させ、磁気記録媒体としての可能性を検討する。本研究の遂行のためには、以下の4つの専門知識と技術ノウハウが必須である。

- (A) **薄膜作製、薄膜物性**：エピタクシアル成長に関する専門知識と技術ノウハウ
- (B) **ナノ粒子の磁性**：磁性ナノ粒子の磁化の熱安定性と磁氣的相互作用。
- (C) **磁気記録**：実用化に必要な磁気記録全般の専門知識。
- (D) **蛋白質技術**：蛋白質の結晶化技術
本研究の推進のために、薄膜作製技術を駆使したエピタクシアル人工格子／超薄膜・磁性ナノ粒子に関する研究を専門とする研究代表者 白土を中心に、磁気記録を専門とする中谷亮一（大阪大学大学院工学研究科 教授）を研究分担者、**蛋白質研究に精通する**中川敦史（大阪大学蛋白質研究所 教授）を連

携研究者として研究体制を組織した。

本研究課題で実施した内容は、以下の通りである。

本研究では、蛋白質として、*Pyrococcus furiosus virus-like particle* (PfV)を用いた。PfVは、結晶化能に加えて球殻構造を有するため、内部に磁性ナノ粒子を合成することが出来る。さらに、PfVは一般の蛋白質と異なり、ウイルス様粒子であること、約90℃の高温にも耐える耐熱菌であることから、工学応用に適する。

- (1) PfVを固体表面上で結晶化させるための最適な基板構造の探索
ステップ・テラス構造を形成できるα-Al₂O₃(0001)単結晶基板上でのステップ高さ制御の可能性について検討した。
- (2) ステップ・テラス構造を有するα-Al₂O₃(0001)単結晶基板上でのPfVの結晶化
結晶構造を持たない石英ガラス基板上とα-Al₂O₃(0001)単結晶基板上での結晶成長の相違を検討した。
- (3) PfVへの磁性ナノ粒子の合成と磁性ナノ粒子含有PfV孤立化の可能性
PfVへのCo-Ptナノ粒子の合成と、Co-Pt含有PfVの孤立化の可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) PfVを固体表面上で結晶化させるための最適な基板構造の探索
α-Al₂O₃(0001)単結晶基板に、基板ミスカットと大気中熱処理を施すことで、基板表面のステップ・テラス構造の制御、特に、ステップ高さの制御を試みた。結果として、最大で約10nmであるが、平均値では約5nmである、また、ステップ高さの増大により、ステップ高さの均一性が低下する。（図1）
形成できる最大ステップ高さは、PfVの粒子サイズである35nmと比較すると、約1/3である。このため、PfV粒子サイズと同等のステップ配置の形成には、イオンミリング加工などと組み合わせた、新しい基板加工方法の構築が必要であると考えられる。

(2) ステップ・テラス構造を有するα-Al₂O₃(0001)単結晶基板上でのPfVの結晶化
自然界に存在するnative-PfVは20面体構造を有し、結晶化によって、P4₁2₁2で規定される正方晶構造を有する。図2(a)に示すように、結晶構造を持たない石英基板上で結晶化させた場合には、正方晶の結晶方位がランダムに配列した結晶が形成される。一方、図2(b)に示すように、ステップ・テラス構造を有するα-Al₂O₃(0001)単結晶基板上で結晶化させた場合には、石英基板上に作製した場合と異なり、四角形状や手裏剣状の結晶が観察され

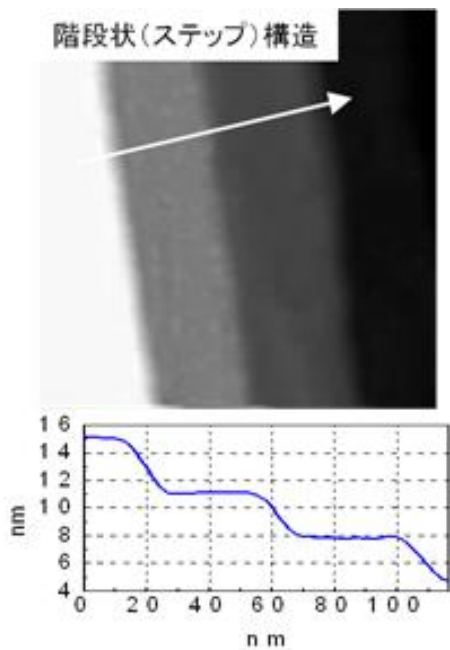


図 1 熱処理によって形成させた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上的ステップ・テラス構造

る。これは、蛋白質の結晶成長が、固体薄膜におけるエピタキシャル成長と同様の概念で、下地として用いた固体表面の結晶構造の影響を受けることを強く示唆する結果である。なお、蛋白質の結晶成長に、上記の薄膜成長の概念を導入した結果は、これまでに報告されておらず、本研究でのアプローチが初めての報告であり、図 2 に示した結果も、これまでに報告されていない極めて独創性の高い結果である。

この結果については、蛋白質の結晶成長のさらに詳細な条件を明らかにし、論文投稿を準備している。

また、上記の研究に先立ち、PfV の結晶成長を促進させるために、PfV の高純度化に関する研究も並行して行った。その結果、PfV をサブユニットから再構築 (re-folding) する際の PfV サブユニットの濃度が、最終生成物としての PfV の純度に大きな影響を与えることが分かった。また、Refolding 過程での緩衝溶液 (buffer) の pH 値も PfV の純度に影響する可能性を示唆した。現在、次のステップとして、更なる高純度化と PfV 結晶の高品位化を目指して、PfV 純度の緩衝溶液に対する変化について詳細に検討を進めている。

(3) PfV への磁性ナノ粒子の合成と磁性ナノ粒子含有 PfV 孤立化の可能性

磁性ナノ粒子を含有した PfV の結晶化を最終目標として、本研究では、PfV への磁性ナノ

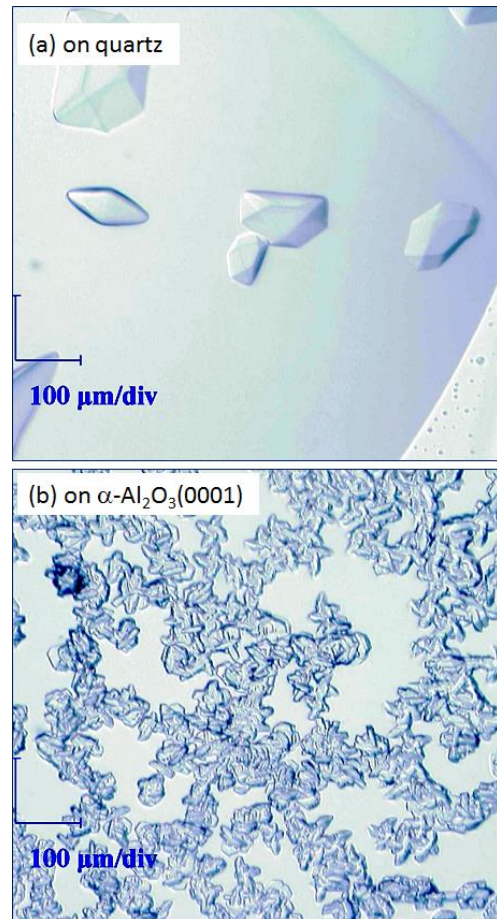


図 2 (a)石英基板上、(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に成長させた PfV 結晶の光学顕微鏡像

粒子の合成に関する検討を行った。磁性体として、Co-Pt ナノ粒子を用い、結晶化前の孤立 PfV への Co-Pt ナノ粒子の合成を行った結果を示す。図 3 に、Co-Pt 合成後の PfV の透過電子顕微鏡像を示す。図 3(a)は、uranyl acetate による染色を行っていない試料、(b)は染色を行った試料の結果である。両者の違いは、染色を行った場合には、蛋白質が優先的に結像され、染色を行っていない場合は、金属ナノ粒子 (Co-Pt ナノ粒子) が優先的に結像される。図 3(a)から分かるように、グレーコントラストの周りに、黒点で示される高い Co-Pt ナノ粒子が観測される。グレーコントラストは、蛋白質によるコントラストであると考えられ、この結果から、Co-Pt ナノ粒子が PfV 内に合成されていることが分かる。また、図 3(b)から、Co-Pt ナノ粒子の合成により、PfV が凝集していることが分かる。この原因として、Co-Pt ナノ粒子合成後の精製過程での凝集、Co-Pt の磁気的相互作用による凝集など、種々の原因が考えられる。Co-Pt ナノ粒子合成後の PfV の凝集は、結晶化を阻害するため、PfV の凝集を抑制しつつ、単一

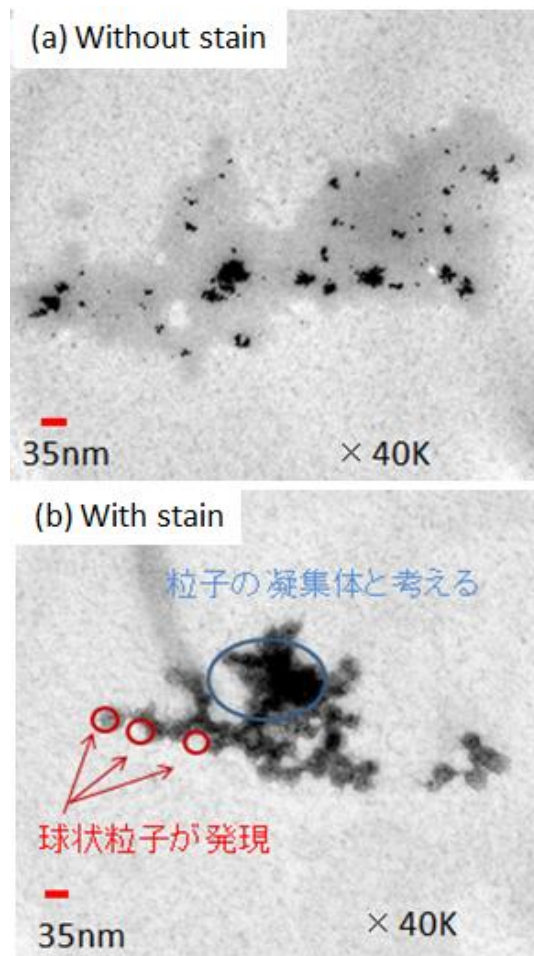


図3 (a) 染色無し, (b)染色後の Co-Pt 含有 PfV の電子顕微鏡像

PfV 中に磁性ナノ粒子を合成できる新しい方法の構築が必要である.

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)

[学会発表] (計 3 件)

1. Fabrication of Co-Pt nanoparticles having superparamagnetism into *pyrococcus furious* virus-like Particle
Masanori Taira, Zi Jun Jin, Akihumi Higashiura, Yu Shiratsuchi, Atsushi Nakagawa and Ryoichi Nakatani
International Conference of the Asian Union of Magnetism Society (ICAUMS) 2012, October 2-5, 2012, Nara Japan.
2. *Pyrococcus furious* virus like particle (PfV) への Co- Pt ナノ粒子の合成

平 将典, Jin Zi Jun, 白土 優, 中谷亮二, 東浦彰史, 中川敦史
日本金属学会 2012 年春季 (第 150 回) 大会, 横浜国立大学 (横浜), 2012 年 3 月 30 日.

[図書] (計 1 件)

1. Yu Shiratsuchi, Springer, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, Chapter 21 “Design, Fabrication, and Properties of Nanomaterials using Ultrathin Film Techniques”, pp. 213-224.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白土 優 (SHIRATSUCHI YU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70379121

(2) 研究分担者

中谷 亮一 (NAKATANI RYOICHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60314374

(3) 連携研究者

中川 敦史 (NAKAGAWA ATSUSHI)

大阪大学・蛋白質研究所・教授

研究者番号：20188890