水溶液プロセスによる酸化亜鉛ナノロッドの 作製とバイオセンサへの応用[†]

尾形 健一^{**} 土橋 秀章^{**} 小池 一步^{*}
佐々 誠彦^{**} 井上 正崇^{**} 矢野 満明^{*}

Growth of Zinc Oxide Nanorods Via Aqueous Solution Process and Their Application for Biosensors

by

Ken-ichi OGATA^{**}, Hideaki DOBASHI^{**}, Kazuto KOIKE^{*}, Shigehiko SASA^{**},
Masataka INOUE^{**} and Mitsuaki YANO^{*}

ZnO nanorods were grown on various substrates using aqueous solution, aiming at integrating with bio- or organic- molecular structures assembled by bottom-up process. ZnO nanorods with the average diameter of 100 nm and the height of 1.5 μm were obtained on an Au/Ti/Si (111) substrate via microwave heating, which is an environmental harmonized system allowing fast heating. Aggregation of ZnO nanorods occurred on a single crystalline ZnMgO film and growth mechanism of ZnO nanorods was discussed. Using ZnO nanorods immobilized with enzymes, amperometric glucose sensors with the detection limit of 0.01 mmol/L were fabricated.

Key words : ZnO nanorods, Aqueous solution, Microwave heating, Biosensors

1 緒 言

半導体微細加工技術の大きな進展は、コンピュータの心臓部ともいえる LSI の高集積化・高速化¹⁾を支えており、更なる集積化に向けて 3 次元構造 FET²⁾が期待されている。また微細加工により得られたナノ構造を用いて、スピン qubit 素子³⁾、フォトニック結晶⁴⁾やナノ機械共振器⁵⁾などの新規デバイスの開発が活発に進められている。このようにリソグラフィおよび異方性エッチングをベースにしてナノ構造を作製する加工技術は、いわば大きいものを細かく切り刻む手法であり、トップダウン方式と呼ばれるが、近年逆のアプローチであるボトムアップ方式⁶⁾が注目されている。

ボトムアップ方式は原子や分子を積み重ねることにより、小さい簡単な分子から大きい複雑な分子を組み立てるようにナノ構造を作製する手法である。この手法を結晶成長に適用することで複雑なエッチングプロセスなしに半導体ナノワイヤの作製が可能となり^{7), 8)}高性能縦型 FET⁹⁾、フォトニック結晶¹⁰⁾、圧電発電¹¹⁾、細胞への穿孔¹²⁾、高感度バイオセンサ¹³⁾などの応用が報告されている。またボトムアップ方式は我々人間を含む生物で多くみられる。すなわち生体内ではタンパク質や脂質などが「ナノ部品」として使われ、生体膜などのより大きな分子集合体を形成する。そのプロセスが自己集合・自己組織的^{14), 15)}に行われるのが特徴で、そのようなタンパク質のボトムアップ機構を半導体デバイス作製に応用する研究も活発に行わ

れている^{15), 16)}。生体でのボトムアッププロセスは、体温という室温に近い温度で展開することから、条件を適切に選べばサンプルをピーカーに浸すことでナノスケールの構造を精密に制御したデバイス作製が可能である¹⁷⁾。ことも特徴の 1 つであり、環境負荷の小さいものづくり技術として注目されている¹⁸⁾。

従って生体や有機材料における自己集合・自己組織化というボトムアッププロセスと半導体ナノ構造作製技術を融合することで、新奇ハイブリッドナノ構造を環境に優しい手法で作製することが期待される。しかしながら、半導体結晶成長⁷⁾は、600℃以上の高温が必要な場合が多く、また一般的に真空中で行われているため、溶液中でのボトムアッププロセスとの融合のためには、半導体材料と作製方法の適切な選択が重要となる。

そこで本研究では、溶液プロセスでの結晶成長が可能な酸化物半導体である酸化亜鉛 (ZnO) に着目した。これは、ZnO-H₂O 相図において ZnO が安定な領域は 35℃以上で¹⁹⁾、また pH が中性付近の水溶液を用い 37℃において ZnO ナノ粒子合成が可能である²⁰⁾と報告されていることを考えると妥当な選択と言える。さらに ZnO はイオン結合性が強くウルツ鉱構造をとり、結晶成長速度に異方性がある¹⁹⁾ため、ナノロッドなどのナノ構造作製にとって都合がよい。以上を踏まえ本稿では、まず各種溶液プロセスについて比較し、様々な基板上への ZnO ナノロッド作製に関して報告する。さらに有機分子を用いたボト

[†] 原稿受理 平成 23 年 3 月 10 日 Received Mar. 10, 2011 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

^{**} 大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

ムアッププロセスとの融合を検討し、最後に応用としてバイオセンサについて述べる。

2 各種溶液プロセスの検討

溶液プロセスでの半導体作製は、ゾルゲル法²¹⁾電気化学めっき(電析)法^{22), 23)}水熱合成法²⁴⁾などが代表的であるが、ゾルゲル法では焼結温度が500℃程度であり、また電気化学めっき法では導電性基板が必要とされる。それに対し水熱合成法ではそのような制約はなく、紙²⁵⁾やプラスチック²⁶⁾上へZnOナノロッド成長が可能であるなど汎用性が高いことから、水熱合成法を用いたZnOナノ構造作製を検討した。加熱温度に関しては生体分子等を用いたボトムアッププロセスとの融合を念頭に置き、検討を行った。つまりDNA増幅に用いられるポリメラーゼ連鎖反応(polymerase chain reaction, PCR)が55～94℃²⁷⁾で行われることや、熱変性温度が約150℃のタンパク質が近年発見された²⁸⁾ことを考慮し、ZnO作製は水が沸騰しない100℃以下に設定した。

また水熱合成では加熱により反応が進むことから、温度制御が重要である。そこで溶液加熱に関して、マイクロ波(2.45GHz)照射²⁹⁾ウォーターバス³⁰⁾電気オープン³¹⁾の3者に関して比較を行った。Fig. 1に300mLの純水を室温から95℃まで加熱する時に消費した電力および水温の変化を示す。

図から明らかなように、マイクロ波照射による加熱では、昇温時に500～600W程度の電力が必要ではあるが、その後は温度保持のために100W程度と消費電力が小さい。またこの場合95℃までの昇温に要した時間は5分と急速加熱が可能とわかった。これはウォーターバスや電気オープンでは、水および空気という媒体を介して間接的に加熱が行われるのに対し、マイクロ波照射では照射されたマイクロ波が直接水分子に吸収され加熱が行われるためである。

Fig. 1 Heating power and temperature of the solution as a function of time in various heating systems.

加熱効率が高いことは、有機合成においても高速・高効率合成などの面で応用されている。³²⁾またデバイの分散式から導かれる複素誘電率を用いて、2.45GHz(波長約12cm)における水のパワー吸収係数 α_p を計算すると $\alpha_p \sim 1\text{cm}^{-1}$ となる³³⁾ことから、今回用いた直径約3cmの筒状容器内では、水溶液は均一に加熱が行われていると判断される。

このようにマイクロ波照射加熱は高速・高効率加熱という特徴をもつことがわかり、今回のZnOナノロッド作製にも適していると思われる。一方で酵素触媒反応の活性化³⁴⁾やペプチドの結合切断³⁵⁾などにもマイクロ波照射が応用されており、生体・有機分子のボトムアッププロセスとの融合など今後多様な可能性が期待されている。

3 マイクロ波加熱によるZnOナノロッド作製

以上をもとに、マイクロ波照射加熱を用いZnOナノロッドの作製を検討した。原料には硝酸亜鉛6水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ZnNT, 和光純薬)およびヘキサメチレンテトラミン($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; HMT, 和光純薬)を使用し、純水を用い、それぞれの濃度が100mmol/Lとなるよう水溶液を調整した。また基板を固定したテフロン製ホルダーを、基板表面が下を向くように50mL水溶液中に浸漬し、Start D (Milestone 社)を用い95℃で3時間の加熱を行った。

様々な基板を用いて実験を行ったところ、単結晶サファイア基板³⁶⁾チタン等の多結晶金属基板上、有機フォトレジスト膜およびアモルファス酸化タンタル膜など多くの基板・膜上にZnOナノロッドが成長できることがわかった。一方で銅板、ステンレス、ガラス、クリーンペーパーそしてSi基板上にはZnOナノロッドの成長は見られなかった。銅板からは光沢が消え酸化銅(Cu_2O)と思われる褐色に変化した。他は肉眼では変化は確認できなかった。現時点でこれら様々な基板上へのZnOナノロッド成長の有無に関して系統的な理解はできていないが、Si基板の場合には、HF処理により表面の自然酸化膜を除去することで成長が可能となった³⁷⁾ことから、核形成を促進する何らかの表面処理を行うことで上記の材料を含めた多種多様な基板上へのZnOナノロッドの成長が期待される。

Fig. 2にAu/Ti/Si(111)基板上に成長したZnOナノロッドの表面SEM像を示す。この場合、径約100nmのZnOナノロッドが成長しており、断面SEM観察からはナノロッド長が約1.5 μm であることが分かった。X線回折(XRD)パターンからはZnO(0002)面からの回折が支配的でc軸配向が支配的で、Fig. 2のSEM像と対応していることがわかる。この時下地のAu/Ti/Si(111)基板には、気相-液相-固相(vapor-liquid-solid; VLS)成長で見られる触媒や選択領域成長時のパターン⁷⁾はないことから、ZnOナノロッドは自己形成的に成長していると考えられる。これは先に述べたようにZnOの成長速度の異方性¹⁹⁾が関連していると思われるが、同時に下地基板の影響もあると考えられる。すなわち、多結晶ZnO膜を基板に用いた時に、熱処理した基板上には径の大きいナ

Fig. 2 SEM image of ZnO nanorods grown on Au/Ti/Si (111) substrate.

ノロッドが成長している³⁸⁾が、これは熱処理により下地の多結晶 ZnO の粒径が大きくなったことが大きな初期核形成→径の大きいナノロッド形成に関連していると思われる。

実際、多結晶膜ではなく分子線エピタキシー法 (MBE) による単結晶 ZnO 膜を基板として用いた時は、凝集が起こり膜状となる³⁹⁾が、このことも大きな粒径→大きな初期核形成と考え、下地基板の影響があることを支持している。同様に MBE 成長 ZnMgO 単結晶膜を用いた時の SEM 像および XRD パターンを Fig. 3 に示す。平均径 1 μm 程度のロッドが凝集しているのがわかる。また XRD パターンでは、(0006) 面からの回折ピーク強度は MBE 成長 ZnMgO 膜に比べ数分の 1 で、半値幅は同程度である。すなわち結晶性のよい ZnO が作製できており、今回用いた水溶液プロセス自身のポテンシャルの高さを示していると言える。このポテンシャルを生かし、径が小さくて長いナノロッドを成長するためには、原料濃度を減少し、加熱温度をより低くすることが必要である³⁹⁾が、ナノロッドがまばらになり、長さも短くなるなどの問題がある。一方、単結晶膜ではなく粒径の小さい多結

Fig. 3 SEM image of aggregated ZnO rods on MBE-grown ZnMgO single crystalline film and its XRD pattern in (0006) diffraction region.

晶膜あるいはアモルファス膜を下地基板として用いることで、径の小さいナノロッドの作製が期待できるが、現時点ではその試みは成功しておらず、今後の詳細な検討が必要と思われる。

そこで有機分子を用いた自己集合・自己組織化との融合による ZnO ナノロッド径制御を検討した。すでにエオシン Y という色素の電気化学自己組織化²³⁾や、DNA⁴⁰⁾またはビタミン C⁴¹⁾を合成時に同時に用いることで ZnO ナノ構造の形状を制御する試みが行われている。また Au ナノロッド成長においては、側面の Au {001} 面にのみ有機分子が選択的に結合し Au {111} 面での成長が促進されるというモデルが提案されており、⁴²⁾ZnO においても有機分子を用いることによるナノロッド径の制御が期待される。つまり ZnO は成長速度に異性があることで⁴³⁾容易にナノロッドが形成されるが、単純に成長時間を長くすると Fig. 4 (b)のようにロッド長だけでなく、その径も大きくなる。⁴⁴⁾それに対し、Fig. 4 (c)に示すように有機分子をロッド側面のみに結合させることで、ロッド径方向への成長抑制が期待できる。またこのときロッド径は ZnO 初期核形成時と同程度で、径方向への成長が抑制された分長いロッドが得られる可能性もある。機能性有機分子を用いることで機能の複合化も期待できる。本研究では、これまで酸化物表面修飾に使用した 3-アミノプロピルトリメトキシシラン ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, APTMS)⁴⁵⁾を用い、マイクロ波照射加熱時に原料を含む溶液に混入した。実験を行った範囲内 (APTMS 0.1-1v/v%) では成長した ZnO ナノロッドの形状に大きな変化はなく、有機分子の選択や濃度などの再検討を行う必要があることがわかった。

4 水溶液中での ZnO 成長機構

ナノロッドの径制御には初期核生成のメカニズムを理解する必要があるが、同時に ZnO 成長時の反応の理解も重要である。今回用いた ZnNT および HMT を含む水溶液の pH は 6 程度であり、酸性領域で加熱により以下の 5 つの反応³¹⁾により ZnO が成長していると提案されている。

Fig. 4 Schematic view of ZnO nanorod (a) initial nucleation, (b) growth without molecular modification, and (c) growth with molecular modification to lateral face (expected).

式 (1) において, HMT の加水分解によるアンモニアの生成は 70℃ 以上で徐々に起こるとされており,^{46), 47)} HMT は pH を安定させる緩衝剤としての役割があると考えられている.⁴⁷⁾ (5) の反応は加熱により進行するが, 電気化学めっき法で水溶液温度が低い場合に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成されることに対応する.⁴⁸⁾ また *in-situ* X 線吸収端近傍構造 (XANES) を評価することで, 水溶液温度が 60℃ 以上の場合, ZnO は $\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ から直接結晶化し, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や $\text{Zn}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ などの反応中間体はないことが報告されており,⁴⁹⁾ 式 (4) で形成される $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は 60℃ 以上では熱力学的に不安定で寿命が極めて短いものと考えられる. このことは ZnO - H_2O 相図¹⁹⁾ や電気化学めっきの結果⁴⁸⁾ と一致する.

さらに pH および Zn^{2+} 濃度の解析により, Zn^{2+} 濃度が減少すると $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を経由せずに ZnO が形成されると考えられている.⁴⁷⁾ そのとき ZnO ナノ構造は, ロッド状からチューブ状へと変化しており, 成長機構の変化が構造の変化に影響している⁵⁰⁾ と思われる.

マイクロ波加熱には, 加熱以外の非熱効果^{51)~53)} がある可能性があり, 反応が式 (1)~(5) とは異なる可能性もある. 例えば電気化学めっき法²³⁾ では式 (1)~(5) には表れていない硝酸イオン (NO_3^-) や溶存酸素 (O_2) が ZnO 成長に寄与している. 反応の議論のためには *in-situ* での計測が望ましいが, 中間種の評価などを含め実際には容易ではない. そこで簡易的ではあるが, マイクロ波加熱前後の溶液中の化学種の濃度変化を試薬による比色法および紫外透過測定で定性的に検討した. 比色法にはパケットテスト (共立理化学研究所) を用い, NO_3^- イオンについては波長 300nm 付近で吸収がある⁵⁴⁾ ことに着目し, 透過測定を行った. 原料濃度 100mmol/L の混合溶液を用い, 95℃ で 3 時間の加熱した溶液には, (a) NO_3^- イオンは, 加熱前と同程度存在しており ZnO 成長には寄与していないと思われる, (b) 加熱前にはなかった NH_3 と HCHO は, 加熱後には水溶液中に相当量存在しており式 (1) の反応が起きていることが確かめられた. これらの結果は従来の加熱法での分析結果^{47), 49)} および式 (1)~(5) とは矛盾せず, 現時点ではマイクロ波照射による非熱効果は確認できなかった. さらに (c) Zn^{2+} イオンは多くが未反応のまま残留していると考えられ, 原料濃度や加熱時間などの成長条件再検討の余地があることが示唆された.

5 バイオセンサへの応用

最後に応用としてグルコースセンサについて述べたい. すでに述べたように, 半導体ナノロッドの応用は多岐にわたるが, 表面積が大きいという特徴を生かすことで, 高感度センサが期待できる. グルコースセンサのためにはグルコースと特異的に反応する酵素 (グルコースオキシダーゼ, GOx) を固定化する必要があり, 2 種類の酵素固定化法を検討した. 1 つは, ZnO が酸化物で有機分子修飾が比較的容易なことに注目した共有結合法^{55), 56)}

であり, もう 1 つは ZnO と酵素 (GOx) で, 溶液中での電荷が零になる pH, つまり等電点⁵⁷⁾ がそれぞれ 9.5⁵⁸⁾, 4.2⁵⁹⁾ と異なることを利用した静電結合法⁶⁰⁾ である. 静電結合法は, ボトムアップ法の 1 つとも言えるが, 今回は吸光度測定において共有結合法において, より多くの酵素の固定化が確認できた⁴⁵⁾ ことから, APTMS およびグルタルアルデヒド ($\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, GA) を用いた共有結合法によるグルコースセンサを作製した. 作製したグルコースセンサの模式図を Fig. 5 に示す. Fig. 2 に示した $5 \times 7\text{mm}$ 程度の大きさの $\text{Au}/\text{Ti}/\text{Si}$ (111) 基板上に成長した ZnO ナノロッドを用い, 銀ペーストで Au 表面にシールド線を接続した. その後 ZnO ナノロッド部のみが露出するようにエポキシ樹脂で覆い, 上述のように酵素を共有結合法で固定化した. 測定は電気化学測定で一般的なポテンショスタットでの 3 電極法で行い, サンプルを作用極 (WE), Ag/AgCl を参照電極 (RE) とし対極 (CE) には Pt 線を用いた. グルコース測定のための作用極の電位はボルタンメトリ測定で大きな電流増加が見られた +0.8V vs Ag/AgCl に固定し, 回転子で溶液を攪拌しながらグルコース滴下を行い電流測定を行った.

Fig. 6 に示すようにグルコース滴下に対応して電流増

Fig. 5 Schematic view of enzymatic glucose sensor based on ZnO nanorods grown on $\text{Au}/\text{Ti}/\text{Si}$ (111) substrate.

Fig. 6 Amperometric detection of glucose using enzyme immobilized ZnO nanorods. Inset is a schematic view of measurement system.

加が見られ, グルコースセンシングが可能となった. また検出限界は 0.01mmol/L と市販の簡易血糖測定器より 2 けた小さく, 唾液中のグルコースが測定できることを意味している. この低い検出限界は ZnO ナノロッドを用いた他の報告⁶⁰⁾と同程度であるが, これはナノロッドの大きい表面積に多くの酵素が固定化されているためであると考えられる. 酵素パラメータのミカエリス・メンテン定数 K_M ⁵³⁾については, 見かけ上の値 K_M^{app} は 2.7mM と他グループの報告⁵⁶⁾と同程度であるが, 検出感度は $4.7\mu\text{Acm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ と $1/4$ 程度であり, 今後素子作製プロセス等の再検討が求められる.

6 結 言

バイオや有機分子のボトムアッププロセスとの融合を目指し, 水溶液プロセスでの ZnO ナノロッド作製を検討した. 加熱法を比較して, マイクロ波照射加熱が, 高速加熱でありかつエネルギー消費の少ないことがわかった. ZnO ナノロッドは多様な下地基板上に作製可能であり, Au/Ti/Si (111) 基板を用いた場合には平均径 100nm の高さ $1.5\mu\text{m}$ の ZnO ナノロッドが得られた. MBE 成長単結晶 Zn (Mg)O 膜上ではロッドの凝集が発生したが, XRD 測定からは高品質結晶であることが分かった. 凝集は下地基板の特性に関連する初期核形成と結びついていると思われる. また ZnO ナノロッド成長機構に関しても検討を加えた. 応用として ZnO ナノロッドに酵素を固定化し, 電流検出形グルコースセンサを作製し, 0.01mmol/L という低い検出限界まで測定可能であった.

参 考 文 献

- 1) H. Iwai, "Si MOSFET roadmap for 22nm and beyond", Proceedings of the 4th International Conference on Computers and Devices for Communication, pp.1-4 14-16, Dec. 2009, Kolkata, India.
- 2) H. Kawasaki, "FinFET SRAM integration technology", Oyo Butsuri, Vol.79, No.12, pp.1103-1107 (2010).
- 3) T. Takakura, M. Pioro-Ladriere, T. Obata, Y. S. Shin, R. Brunner, K. Yoshida, T. Taniyama and S. Tarucha, "Triple quantum dot device designed for three spin qubits", Applied Physics Letters, Vol.97, No.21, pp.212104-1-212104-3 (2010).
- 4) S. Noda, "Recent progresses and future prospects of three-dimensional and two-dimensional photonic crystals", Oyo Butsuri, Vol.74, No.2, pp.147-159 (2005).
- 5) S. B. Shim, M. Imboden and P. Mohanty, "Synchronized oscillation in coupled nanomechanical oscillators", Science, Vol.316, No.5821, pp.95-99 (2007).
- 6) H. Tanaka, H. Y. Lee and T. Kawai, "Nano-fabrication on surface in combination with bottom-up nanotechnology", Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.56, No.7, pp.373-378 (2005).
- 7) J. Motohisa and T. Fukui, "Semiconductor nanowires and their application to nanodevices", Oyo Butsuri, Vol.75, No.3, pp.296-302 (2006).
- 8) L. E. Wernersson, C. Thelander, E. Lind and L. Samuelson, "III-V nanowires - extending a narrowing road", Proceedings of the IEEE, Vol.98, No.12, pp.2047-2060 (2010).
- 9) M. Egard, S. Johansson, A. C. Johansson, K. M. Persson, A. W. Dey, B. M. Borg, C. Thelander, L. E. Wernersson and E. Lind, "Vertical InAs nanowire wrap gate transistors with $f_i > 7\text{ GHz}$ and $f_{\text{max}} > 20\text{ GHz}$ ", Nano Letters, Vol.10, No.3, pp.809-812 (2010).
- 10) S. Hirano, "Oxide nanowire arrays and two-dimensional photonic crystals for control of light", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.115, No.1338, pp.92-100 (2007).
- 11) Z. L. Wang, "Self-powered nanotech", Nikkei Science, No.3, pp.72-77 (2008).
- 12) T. K. Saito, M. Seki and H. Tabata, "Self-organized ZnO nanorod with photooxidative cell membrane perforation enables large-scale cell manipulation", Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol.391, No.7, pp.2513-2519 (2008).
- 13) B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, T. E. Morey, D. M. Dennis, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner and K. J. Linthicum, "Enzymatic glucose detection using ZnO nanorods on the gate region of AlGaN/GaN high electron mobility transistors", Applied Physics Letters, Vol.91, No.25, pp.252103-1-252103-3 (2007).
- 14) "Special issue, Jiko-soshiki-ka zairyo kenkyu no genjo to kadai", Materia Japan, Vol.42, No.6, pp.447-474 (2003).
- 15) H. Matsui, "Materials syntheses and device fabrications by bionanotechnology", Oyo Butsuri, Vol.74, No.12, pp.1576-1579 (2005).
- 16) T. Matsui and I. Yamashita, "A bottom-up nanoscale technology based on biomineralization and self-assembly", Journal of the Institute of Electrical Engineers of Japan, Vol.127, No.6, pp.344-347 (2007).
- 17) Y. Majima, "Development of single-electron devices and molecular devices by highly precise bottom-up processes and scanning probe microscopy", Oyo Butsuri, Vol.78, No.9, pp.882-886 (2009).
- 18) "Special issue, NatureTech : shizen ni manabu cho-tei-kankyo-fuka-gata monozukuri gijutsu", Materia Japan, Vol.48, No.4, pp.155-178 (2009).
- 19) R. A. Laudise and A. A. Ballman, "Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide", Journal of Physical Chemistry, Vol.64, No.5, pp.688-691 (1960).
- 20) L. P. Bauermann, J. Bill and F. Aldinger, "Bio-friendly synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution at near-neutral pH and low temperature", Journal of Physical Chemistry B, Vol.110, No.11, pp.5182-5185 (2006).
- 21) S. Sakka, "Outline of sol-gel method", Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.57, No.6, pp.390-395 (2006).
- 22) I. Ohno, "Electrodeposition of compound semiconductors", Oyo Butsuri, Vol.64, No.8, pp.798-802 (1995).
- 23) H. Minoura and T. Yoshida, "Fabrication of flexible and colorful solar cells, "rainbow cells", Oyo Butsuri, Vol.73, No.12, pp.1549-1553 (2004).

- 24) M. Yoshimura, "Sofuto yoeki puroseshu ni yoru ko-kinou mukizairyo no sosei", *Materia Japan*, Vol.41, No.11, pp.764-769 (2002).
- 25) A. Manekkathodi, M. Y. Lu, C. W. Wang and L. J. Chen, "Direct growth of aligned zinc oxide nanorods on paper substrates for low-cost flexible electronics", *Advanced Materials*, Vol.22, No.36, pp.4059-4063 (2010).
- 26) N. Bano, S. Zaman, A. Zainelabdin, S. Hussain, I. Hussain, O. Nur and M. Willander, "ZnO-organic hybrid white light emitting diodes grown on flexible plastic using low temperature aqueous chemical method", *Journal of Applied Physics*, Vol.108, No.4, pp.043103-1-043103-5 (2010).
- 27) T. Taniguchi ed., "Kaitei PCR jikken note", 2nd edition, p.42 (2005) Yodosha.
- 28) K. Yutani, "What is the highest temperature at which the conformation of a globular protein can be maintained? the current state and the prospect for protein stability study", *Seibutsu Butsuri*, Vol.49, No.5, pp.226-231 (2009).
- 29) A. M. Peiró, C. Domingo, J. Peral, X. Domènech, E. Vigil, M. A. Hernández-Fenollosa, M. Mollar, B. Marí and J. A. Ayllón, "Nanostructured zinc oxide films grown from microwave activated aqueous solutions", *Thin Solid Films*, Vol.483, No.1-2, pp.79-83 (2005).
- 30) C. Liu, Y. Masuda, Z. Li, Q. Zhang and T. Li, "Site-selective growth of highly oriented ZnO rod arrays on patterned functionalized Si substrates from aqueous solution", *Crystal Growth & Design*, Vol.9, No.5, pp.2168-2172 (2009).
- 31) S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, C. F. J. Wu and Z. L. Wang, "Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments", *ACS Nano*, Vol.3, No.7, pp.1803-1812 (2009).
- 32) S. Yanagida and T. Matsumura, "Kagaku wo kaeru maikuro-ha netsu shokubai" (2004) KD Neobook.
- 33) K. Shimoda, "Molecular theory of heating of water in microwave oven", *Journal of the Physics Education Society of Japan*, Vol.54, No.4, pp.303-305 (2006).
- 34) D. D. Young, J. Nichols, R. M. Kelly and A. Deiters, "Microwave activation of enzymatic catalysis", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.130, No.31, pp.10048-10049 (2008).
- 35) S. S. Lee, J. Lim, J. Cha, S. Tan and J. R. Heath, "Rapid microwave-assisted CNBr cleavage of bead-bound peptides", *Journal of Combinatorial Chemistry*, Vol.10, No.6, pp.807-809 (2008).
- 36) K. Ogata, H. Dobashi, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "ZnO nanorods growth on sapphire substrates using aqueous solution with microwave heating and their photoluminescence properties", *Physica Status Solidi (c)*, Vol.7, No.6, pp.1592-1594 (2010).
- 37) K. Ogata, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "ZnO nanorod arrays on *n*-type Si (111) substrates for pH measurements", *Journal of Vacuum Science Technology B*, Vol.27, No.3, pp.1684-1687 (2009).
- 38) K. Ogata, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Microwave-assisted synthesis of *c*-axis oriented ZnO nanorods on a glass substrate coated with ZnO film", *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.1035*, pp.L08-16-1-L08-16-6 (2008).
- 39) K. Ogata, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Fabrication of ZnO nanorods on O-polar ZnO layers grown by molecular beam epitaxy and electrical characterization using conductive atomic force microscopy", *Semiconductor Science Technology*, Vol.24, No.1, pp.015006-1-015006-4 (2009).
- 40) P. Atanasova, R. T. Weitz, P. Gerstel, V. Srot, P. Kopold, P. A van Aken, M. Burghard and J. Bill, "DNA-templated synthesis of ZnO thin layers and nanowires", *Nanotechnology* Vol.20, No.36, pp.365302-1-365302-8 (2009).
- 41) S. Cho, H. Jeong, D. H. Park, S. H. Jung, H. J. Kim and K. H. Lee, "The effects of vitamin C on ZnO crystal formation", *CrystEngComm*, Vol.12, No.3, pp.968-976 (2010).
- 42) C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, "Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.109, No.29, pp.13857-13870 (2005).
- 43) W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong and Z. W. Yin, "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals", *Journal of Crystal Growth*, Vol.203, No.1-2, pp.186-196 (1999).
- 44) A. R. Kim, J. Y. Lee, B. R. Jang, H. S. Kim, H. K. Park, Y. J. Cho and N. W. Jang, "Effect of post annealing of ZnO buffer layer on the properties of hydrothermally grown ZnO nanorods", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.49, No.6, pp.06GH10-1-06GH10-4 (2010).
- 45) K. Ogata, H. Dobashi, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Patterned growth of ZnO nanorods and enzyme immobilization toward the fabrication of glucose sensors", *Physica E*, Vol.42, No.10, pp.2880-2883 (2010).
- 46) S. Yin and T. Sato, "Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity", *Journal of Materials Chemistry*, Vol.15, No.43, pp.4584-4587 (2005).
- 47) M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley and Y. Sun, "The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures", *Thin Solid Films*, Vol.515, No.24, pp.8679-8683 (2007).
- 48) J. Katayama, "Transparent conducting zinc oxide film prepared by plating process", *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.60, No.10, pp.625-630 (2009).
- 49) K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker and J. B. Baxter, "*In Situ* X-ray absorption near-edge structure spectroscopy of ZnO nanowire growth during chemical bath deposition", *Chemistry of Materials*, Vol.22, No.22, pp.6162-6170 (2010).
- 50) R. A. McBride, J. M. Kelly and Declan E. McCormack, "Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts", *Journal of Materials Chemistry*, Vol.13, No.5, pp.1196-1201 (2003).

- 51) A. Matsubara, K. Nakayama, S. Okajima and M. Sato, "In-situ diagnostics for far-nonequilibrium processes in microwave-heating", ITE Technical Report, Vol.34, No.7, pp.11-19 (2010).
- 52) A. de la Hoz, Á. Díaz-Ortiz and A. Moreno, "Microwaves in organic synthesis. thermal and non-thermal microwave effects", Chemical Society Reviews, Vol.34, No.2, pp.164-178 (2005).
- 53) M. A. Herrero, J. M. Kremsner and C. O. Kappe, "Nonthermal microwave effects revisited : on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry", Journal of Organic Chemistry, Vol.73, No.1, pp.36-47 (2008).
- 54) C. Zhu, B. Xiang and L. Zhu, "Determination of absorption cross sections of surface-adsorbed HNO_3 in the 290-330 nm region by Brewster angle cavity ring-down spectroscopy", Chemical Physics Letters, Vol.458, No.4-6, pp.373-377 (2008).
- 55) A. B. Kharitonov, M. Zayats, A. Lichtenstein, E. Katz and I. Willner, "Enzyme monolayer-functionalized field-effect transistors for biosensor applications", Sensors and Actuators B, Vol.70, No.1-3, pp.222-231 (2000).
- 56) K. Koike, D. Takagi, M. Hashimoto, T. Hashimoto, T. Inoue, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Characteristics of enzyme-based $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ heterojunction field-effect transistor as glucose sensor", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, No.4, pp.04C081-1-04C081-4 (2009).
- 57) D. Voet, J. G. Voet and C. W. Pratt, "Fundamentals of biochemistry : life at the molecular level, 3rd edition", p.47, pp.222-228 (2010) Tokyo Kagaku Dojin.
- 58) M. Kosmulski, "Attempt to determine pristine points of zero charge of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , and HfO_2 ", Langmuir, Vol.13, No.23, pp.6315-6320 (1997).
- 59) C. M. Wong, K. H. Wong and X. D. Chen, "Glucose oxidase : natural occurrence, function, properties and industrial applications", Applied Microbiology and Biotechnology, Vol.78, No.6, pp.927-938 (2008).
- 60) A. Wei, X. W. Sun, J. X. Wang, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, Z. L. Dong and W. Huang, "Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition", Applied Physics Letters, Vol.89, No.12, pp.123902-1-123902-3 (2006).