

(7) 流動促進研究

1. 研究実施計画

課 題 名：生体組織形成を模倣したミセルの自己組織化による規則配列制御ナノスケールセラミックスの創製

研究機関名：独立行政法人産業技術総合研究所

任期付研究員氏名：穂積 篤

1. 意義、目的、必要性

ナノサイズの微細構造制御技術の開発が盛んに行われている。界面活性剤分子の会合体をテンプレートに用いて、メソポーラスシリカ薄膜が作製され、触媒等への応用が検討されている。しかし、ナノサイズのミセルを2次元あるいは3次元的に規則配列させる試みはほとんど報告されていない。例えば、ナノサイズの貫通孔構造が実現すれば、光導波路、フィルタ等への幅広い応用が可能となり、新規な機能性材料の開発も期待でき、産業への波及効果が高い。本提案では、界面活性剤の会合により形成した柱状ミセルの特定の部位を相互に接合させることにより、柱状ミセルの3次元規則配列を実現することで、規則配列したナノスケールセラミックスを創製することを目的とする。具体的には、柱状ミセルをヘテロ界面で規則的に固定し、その一部に官能基を導入し、固定を取り去ることで自己組織化させて規則配列を実現する。規則配列としては、柱状ミセルを束状あるいは平板状、中空状等を想定する。柱状ミセルを固定する界面が単結晶等の同相の場合、固相表面に様々な官能基を導入することで固相の親水性を変え、ミセル形状を制御することも検討する。次いで、規則配列したミセル集合体をセラミックス化するが最適なセラミックス化条件についても検討する。なお、規則配列した有機基質の形成と、それに続く有機基質構造へのセラミックス化は、生体内で行われている規則的組織の形成プロセスであり、本プロセスはバイオミネラル化を模倣したプロセスといえる。また、従来手法では困難であった微細加工のためには、このような3次元規則配列手法の開発が必要である。半導体集積回路の集積化が進むにつれ、多層化、ナノスケール微細加工など新しい微細加工技術が必要となっている。従来のリソグラフィ工程での光レジスト高分子材料、高分子分子量のばらつき等のためナノメートルスケールでの微細加工には対応は難しいとされている。単分子膜（ラングミュアープロジェット：LB膜）や、自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer: SAM）を利用した微細加工が検討されている。しかし、これらは平面的な制御であり、LB膜を利用した単分子膜を積層することも可能であるが、積層を増すと多層構造が不安定になる。一方、高機能を実現するためには、革新的セラミックスプロセスの開発が必要不可欠であり、本提案による、バイオメテックプロセスは省エネルギー、高選択性反応による構造制御手法として期待される。

2. 研究の概要

(1) 柱状ミセルの有機官能基の表面修飾技術の確立

界面活性剤分子等の両親媒性分子濃度を臨界ミセル濃度以上とすると分子が会合し、さらに濃度を上げて柱状ミセルとする。柱状ミセルを、気体/液体界面あるいは気体/固体界面に展開し、膜圧を印加する等により単分子膜を固定する。その後液相から、あるいは気相からCVD法等により有機分子を修飾する。

(2) 自己組織化による3次元規則配列ナノサイズセラミックスの創製

固定を取り去ることにより、修飾有機物により柱状ミセルは自己組織化する。さらに高分子をセラミックス化すると、一方向に並んだナノサイズ中空繊維状セラミックスが得られる。

3. 研究目標

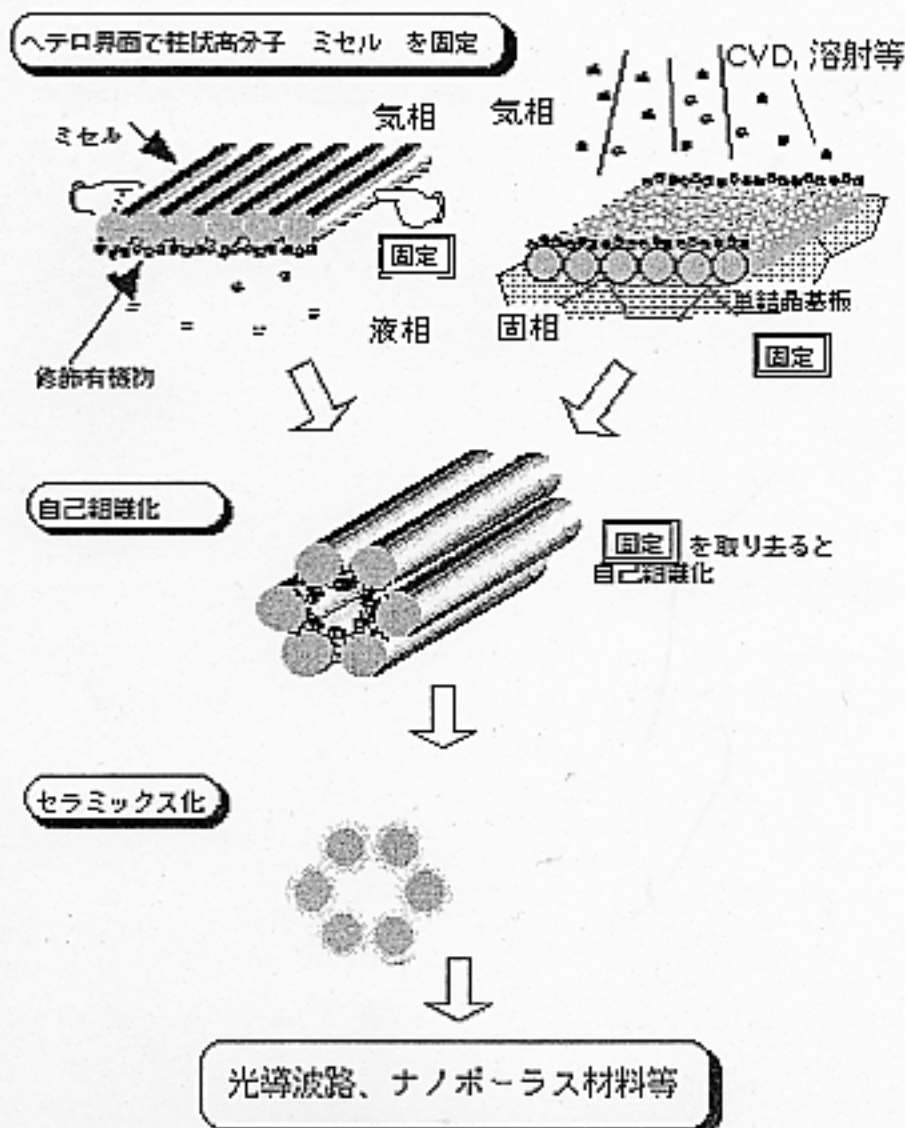
(1) 柱状ミセルの有機官能基の表面修飾技術の確立

界面活性剤の会合により形成した柱状ミセルの特定の部位を相互に接合させるため、柱状ミセルをヘテロ界面で規則的に固定し、その一部に官能基等を導入する表面修飾手法を確立する。また柱状ミセルを固定する界面が単結晶等の固相の場合、固相表面に様々な官能基を導入することで固相の親水性を変え、ミセル形状を制御する。

(2) 自己組織化による3次元規則配列ナノサイズセラミックスの創製

ヘテロ界面での固定を取り去ることで自己組織化させて規則配列を実現する。規則配列としては、柱状ミセルを束状あるいは平板状、中空状等を目指す。次いで、規則配列したミセル集合体をセラミックス化するが最適なセラミックス化条件を求める。

4. ポンチ絵



2. 研究成果の概要

①研究成果

ヘテロ界面にミセルを固定化するための技術として、有機シラン分子による固相表面の化学修飾を行った。有機シラン分子の蒸気を利用した気相反応により、様々な末端官能基を有する有機シラン分子を固相表面に再現性よく、安定に形成する技術を確立した。これにより、表面電位、濡れ性、化学反応性を任意に制御することが可能となった。続いて、この化学修飾した基板に、ミセルを自己組織化させ、規則的に配列させ、ミセル集合体を鋳型にしてメソ構造を有する有機（界面活性剤）無機（酸化シリコン）複合材料を合成したところ、表面電位、濡れ性の違いにより、形成した有機無機複合体の形状に違いがでることが明らかとなった。フルオロアルキル、アルキル基で疎水化した基板上でのみ、皮膚状の有機無機複合体が得られることが明らかとなった。この有機無機複合皮膚から、有機成分のみを低温で選択的に除去し、ナノメートルスケールの細孔を得るために、光化学反応を利用した新規な技術、「フォトカルシネーション」を開発した。これにより、従来の熱による有機物除去法と比較して、周期構造の乱れや細孔の収縮を大幅に抑制することに成功した。さらに、アルキル基で終端された有機シラン分子をフォトリソグラフィーによりミクロンスケールで選択的に除去し、疎水／親水性領域からなる基板を用いて、上記有機無機複合皮膚を形成したところ、疎水性表面のみに選択的に複合皮膚が形成することが分かった。また、この複合皮膚にフォトカルシネーションを適用し、有機物を除去することにより、ミクロンスケールの線幅を有するセラミックスパターンを形成することに成功した。このセラミックスパターンは有機物除去後も、体積収縮がほとんどないことが明らかとなった。これにより、セラミックスパターンを低温で形成できることが明らかとなった。

②波及効果、発展方向、改善点等

ベース技術として開発した気相法による有機シラン分子膜の形成法は、すでに自動車部品メーカーと共同で特許出願に至っており、ガソリン供給部品内部の表面処理技術として採用される予定である。また、現在、歯科材料メーカー、大学歯学部と共同で、有機シラン分子膜を歯科材料表面に形成することにより、メンテナンスが容易な入れ歯の開発を進めている。さらに、今回開発したフォトカルシネーションは、低温でのセラミックス合成が可能なため、有機材料表面の改質にも応用が可能で、新規なハードコーティング技術として期待できる。