

研究課題名 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に関する研究

所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所

研究者氏名 穂積 篤

## ・研究成果の概要

### 研究の趣旨・目的

近年、界面活性剤の会合体(ミセル)を鑄型とし、ナノスケールの微細な構造を作製することが盛んに検討されている。しかし、ナノサイズのミセルを2・3次元に規則配列させる試みはほとんど報告されていない。本研究では、人間の歯や骨などの生体組織形成を模倣した新規なバイオメテックプロセスにより、ミセルの2・3次元規則配列を実現し、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。これにより、フィルターや光導波路等への幅広い応用、生体組織形成のような高選択的、省エネルギーなプロセス開発を目指す。

### 研究計画の概要

界面活性剤の会合により形成した柱状ミセルの特定部位を相互に接合させ、柱状ミセルを2、3次元に規則配列させ、それを鑄型にしたナノスケールセラミックスの合成技術の開発を行う。具体的には、柱状ミセルをヘテロ界面に固定化し、その一部に官能基等を導入し、固定を取り除くことで柱状ミセルを自己組織化させる。また、固定化する界面が固相の場合、その表面を親水化、疎水化することによりミセル形状を制御することについても検討する。最終的には、この規則配列したミセル集合体を鑄型にしてセラミックス化することを目指した。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費				
	H11年度	H12年度	H13年度	H14年度	合計
<記入例>					
1.有機官能基表面修飾による ミセル固定化技術の確立 (1)有機官能基表面修飾法 (1.有機シラン自己組織化単分子膜による固相表面のナノスケール 表面改質技術に関する研究)	←→ 9.0				9.0
(2)ヘテロ界面ミセル固定化 (2.固相表面へのミセル固定化 技術と形状制御に関する研究)		←→ 7.0			7.0
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と評価 (1)自己組織化形状の評価	←→ 5.0				5.0
(2)セラミックス化の検討 (3.有機テンプレート低温除去技術に関する研究)		←→ 6.6	→ 5.2		11.8
(3)規則化したナノセラミックスと 評価 (4.メソポーラスシリカセラミックス 薄膜の微細構造化技術に関する 研究)			←→ 9.5	→ 5.4	14.9
所要経費(合計) (管理費を含む)	14.0	13.6	14.7	5.4	47.7

## ・研究成果の概要

### 研究成果の概要

研究項目毎の成果は以下の通り。

有機シラン自己組織化単分子膜による固相表面のナノスケール表面改質技術に関する研究

ヘテロ界面、特に固/液界面で界面活性剤ミセルを固定化するための基礎技術として、「化学気相反応法」を利用した有機シラン分子の自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer)被覆による固相表面のナノメートルスケール表面改質技術を開発した。この技術により、固相表面の濡れ性、ゼータ電位を任意に制御できるようになった。

固相表面へのミセル固定化技術と形状制御に関する研究

各種末端官能基(メチル、フルオロアルキル、アミノ基)を有する自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer)で表面処理した固相基板に、界面活性剤ミセルを固定化し、界面活性剤/シリカ複合体を作製したところ、基板表面の濡れ性およびゼータ電位の違いにより、生成する複合体の形状に違いがでることが明らかとなった。

有機テンプレート低温除去技術に関する研究

界面活性剤/シリカ複合体薄膜から、有機テンプレートの界面活性剤のみを低温で選択的に除去する新規な技術「フォトルシネーション」を開発した。具体的には、気相から疎水性の有機シラン分子を固相界面に固定化した後、その基板の上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ナノ周期構造を有する界面活性剤/シリカ複合体薄膜を作製した。この試料に波長 172nm の真空紫外(VUV: Vacuum Ultraviolet)光を照射したところ、ナノ周期構造を維持したまま、界面活性剤のみ選択的に除去することが明らかとなった。

### 4. メソポーラスシリカセラミックス薄膜の微細構造化技術に関する研究

ナノ細孔を有するメソポーラスシリカ(MPS)セラミックス薄膜の微細構造化技術を確立した。具体的には、気相から疎水性の有機シラン分子を固相界面に固定化した後、フォトマスク越しに真空紫外(VUV: Vacuum Ultraviolet)光を照射し、5 ミクロンスケールの親水/疎水性領域を形成した。その基板の上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界面活性剤/シリカ複合体薄膜を作製した。複合体薄膜は、界面活性剤の疎水基と基板表面の疎水基間の相互作用により、疎水性領域にのみ選択的に成長した。さらに、得られた複合体薄膜にVUVを真空下で照射することにより、有機ミセルのみを低温で選択的に除去し、MPS セラミックスマイクロパターンを寸法精度よく形成することに成功した。この技術の開発により、セラミックスパターン製造工程の簡素化、厳密なパターン設計が不要、高解像度パターンの作製が可能となった。

### 波及効果、発展方向、改善点等

ナノ細孔を有するセラミックス薄膜の低温形成技術、当該薄膜のマイクロメートルスケールでの微細加工技術、膜厚が分子スケールのセラミックス超薄膜の低温形成技術を確立した。今後、これらの基礎技術を更に発展させ、有機分子、金属、生体関連高分子といった様々な機能性材料の導入を試み、新機能発現に向けた研究開発を進めていく予定である。また、本プロジェクトで開発した、新規な有機物低温除去プロセス「フォトルシネーション」は、VUV 光の高いフォトンエネルギーによる有機結合の直接切断反応と、酸化力の高い活

性酸素種による光酸化反応により、有機物を低温で酸化・除去することが可能である。そのため、有機／無機複合体からの有機テンプレートの低温除去に留まらず、金属表面の不働態処理、ポリマーの親水化処理や微細加工といった様々な分野への応用が期待される。当該技術は、光学、メッキ、真空、金型プレス、セラミックス、自動車業界など、幅広い産業分野からは注目されており、現在、当該技術を利用した製品開発に向けて、数社と共同研究を実施しているところであり、今後の研究開発の進展が多いに期待できる。

## . 研究成果の公表等の状況

### (1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国 内	2 件	1 件	26 件	29 件
国 際	11 件	0 件	18 件	29 件
合 計	13 件	1 件	44 件	58 件

### (2) 特許等出願件数

合計 16 件 (うち国内 11 件、国外 5 件)

### (3) 受賞等

3 件 (うち国内 3 件、国外 0 件)

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

#### 国外誌

1. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai「Fluoro-Alkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces」Langmuir, 15, 7600-7604 (1999). (IF 2.813)
2. A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, O. Takai and M. Okido「Photocalcination of Mesoporous Silica Using Vacuum Ultraviolet Light」Adv. Mater., 12, 985-987 (2000). (IF 5.725)
3. A. Hozumi, H. Sugimura, T. Kameyama, K. Hiraku and O. Takai「Low Temperature Elimination of Organic Components from Mesostructured Organic-Inorganic Composite Films using Vacuum Ultra Violet Light」Chem. Mater., 12, 3842-3847 (2000). (IF 3.359)
4. A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shirayama and O. Takai「Amino-Terminated Self-Assembled Monolayer on SiO<sub>2</sub> Surfaces Formed by Chemical Vapor Deposition」J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 1812-1816 (2001). (IF 1.612)
5. A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama and O. Takai「z-Potentials of Planar Silicon Plates Covered with Alkyl and Fluoroalkyl Silane Self-Assembled Monolayers」Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 182, 257-261 (2001). (IF 1.146)
6. A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, and O. Takai「Micropatterned Silica Films with Ordered Nanopores Fabricated through Photocalcination」Nano Letters, 1, 395-399 (2001). (IF )
7. A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai and T. Kameyama「Spatially Defined Surface Modification of Poly (methyl methacrylate) Using 172 nm Vacuum Ultraviolet Light」Langmuir, 18, 9022-9027 (2002). (IF 2.813)

## (4) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
1. <u>A. Hozumi</u> , K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai 「Fluoro-Alkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces」 <i>Langmuir</i> , <b>15</b> , 7600-7604 (1999).	2.813
2. <u>A. Hozumi</u> , Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, O. Takai and M. Okido 「Photocalcination of Mesoporous Silica Using Vacuum Ultraviolet Light」 <i>Adv. Mater.</i> , <b>12</b> , 985-987 (2000).	5.725
3. <u>A. Hozumi</u> , H. Sugimura, T. Kameyama, K. Hiraku and O. Takai 「Low Temperature Elimination of Organic Components from Mesoporous Organic-Inorganic Composite Films using Vacuum Ultra Violet Light」 <i>Chem. Mater.</i> , <b>12</b> , 3842-3847 (2000).	3.359
4. <u>A. Hozumi</u> , Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shirayama and O. Takai 「Amino-Terminated Self-Assembled Monolayer on SiO <sub>2</sub> Surfaces Formed by Chemical Vapor Deposition」 <i>J. Vac. Sci. Technol. A</i> , <b>19</b> , 1812-1816 (2001).	1.612
5. <u>A. Hozumi</u> , H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama and O. Takai 「Work Function Potentials of Planar Silicon Plates Covered with Alkyl and Fluoroalkyl Silane Self-Assembled Monolayers」 <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i> , <b>182</b> , 257-261 (2001).	1.146
6. <u>A. Hozumi</u> , H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, and O. Takai 「Micropatterned Silica Films with Ordered Nanopores Fabricated through Photocalcination」 <i>Nano Letters</i> , <b>1</b> , 395-399 (2001).	0
7. <u>A. Hozumi</u> , T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai and T. Kameyama 「Spatially Defined Surface Modification of Poly (methyl methacrylate) Using 172 nm Vacuum Ultraviolet Light」 <i>Langmuir</i> , <b>18</b> , 9022-9027 (2002).	2.813

### 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

