

フォーカス 26 <第 15 回> : 成果事例クローズアップ (北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク)
機能性酸化金属の自己組織化によるナノ構造作製

物質・材料研究機構 ユーリー ピホッシュ, イヴァントウルケヴィッチ, ポツダム大学 クリス ブラウワー
 千歳科学技術大学 オラフ カートハウス, 日高公介, 清野裕司



(左から) 物質・材料研究機構 ユーリー ピホッシュ, イヴァントウルケヴィッチ, ポツダム大学 クリス ブラウワー



(左から) 千歳科学技術大学 オラフ カートハウス, 日高公介, 清野裕司

1. はじめに

自己組織化と自己集合という現象は無機化合物から生物界まで幅広く存在する現象で、100 から数十億個の原子や分子が自動的に組み合わせたり数ナノメートルからミリ単位までの構造体を作る現象である。

小さなものの代表として銀塩写真の増感剤等として使われる J 会合体色素を挙げられる。J 会合体の生成による鋭い励起、吸収スペクトルにより鮮やかな発色を得ることができる。また、大きなものの代表としてはオパールが挙げられる。これはミリサイズの虹色発色部分にマイクロメートル未満の小さなシリカ球が配列することにより回折格子と同じ状態になるものである。次に生物界に

おける代表的なものを挙げると、自己集合現象については DNA 二重らせん構造が分子間の水素結合により形成されることであり、自己組織化現象については細胞膜が厚さわずか 2 分子の両親媒性脂質分子の連続膜が無数に集まり広がることによりことにより細胞形質を形成することである。これらのように自己組織化と自己集合は水素結合や疎水性相互作用、双極子間の弱い相互作用を利用している。しかし自己組織化と自己集合の間には大きな違いがあり、自己集合現象の構造生成は熱力学的平衡状態にある場合に構造が発生するのに対して、自己組織化現象は物質やエネルギーの絶え間ない出入りがある熱力学的平衡状態でない状態において散逸構造が自発的に発生するものである [1]。

ユーリー ピホッシュ博士 (物質・材料研究機構) らは斜め蒸着やそれを更に陽極酸化した斜め蒸着陽極酸化を用いて機能性金属の表面積を拡大する研究を行っており、基板形状の立体的による更なる表面積拡大が望まれていた。一方、HINTS 千歳科学技術大学においては、溶液延伸や蒸発制御等外力により自己組織化現象を発生、制御

*問い合わせ：
 北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク
 千歳科学技術大学
 〒 066-8655 北海道千歳市美々 758-60 ナノテク支援受付窓口
 電話：0123-27-6003
 E-mail : sangaku@guppy.chitose.ac.jp

し機能性材料の秩序構造作り出す研究を行っており、ミクロンサイズの立体構造を持つハニカムフィルムの作成が可能であった。そこで著者らは自己組織化現象を用いてハニカムフィルムを作成し更に、斜め蒸着陽極酸化を用いることによって表面積の大きい機能性酸化金属のナノ構造を作成した。

2. HINTS 千歳科学技術大学の紹介

当機関は新千歳空港から車で10分、札幌からJRで40分というアクセスが良い場所にあり、支援内容としては自己組織化現象を利用した超微細加工のほか有機ELの評価、下の図1に示す光通信用MEMSのモジュール化などが挙げられる。

3. ハニカムフィルムの作成

通常溶液を基盤にたらしした場合、蒸発熱により液体表面が冷却される。水と混ざらない溶液と高湿度条件にすると液体表面に結露が発生し、時間と共に結露の水滴に

成長し、六方格子構造を作りながら表面全体を覆うようになる。この時、水滴の合一を制御する物質を加えることにより水滴の大きさを均一化でき整列した構造が発生する。溶液内にポリマーを溶かした場合、溶媒が蒸発した後もポリマーが六方格子構造を元にハニカム構造を作る。これは、ポリマーの性質に依存しない純粋な物理現象である(図2)。ハニカム構造を作る場合の要点は水滴の合一を如何に防ぐかであり、両親媒性ポリマー[2]やゲル形成ポリマー[3]など多くの方法が試されている。当機関においては簡単に作成できる両親媒性ポリマーであるポリイオンコンプレックスを導入する方法を使用している。ポリイオンコンプレックスの製造方法はポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液とジメチルジステアリルアンモニウムブロミド水溶液を混合し、合成したポリイオンコンプレックスを抽出することで得る。このポリイオンコンプレックスはクロロホルム、トルエン、酢酸エチルなどの有機溶媒に溶解することが知られており、著者らは基材となるポリマーの5～15%の分量で使用している。基材となるポリマーを0.5～5.0%で溶かした溶液を湿度60～80%の雰囲気下にて数100マイクロリット

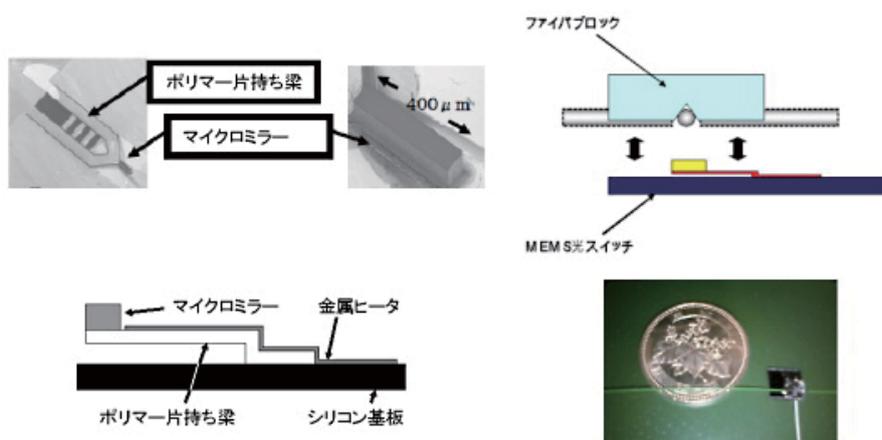


図1 光通信用MEMSモジュール(左:MEMS中心部,右:モジュール外観)

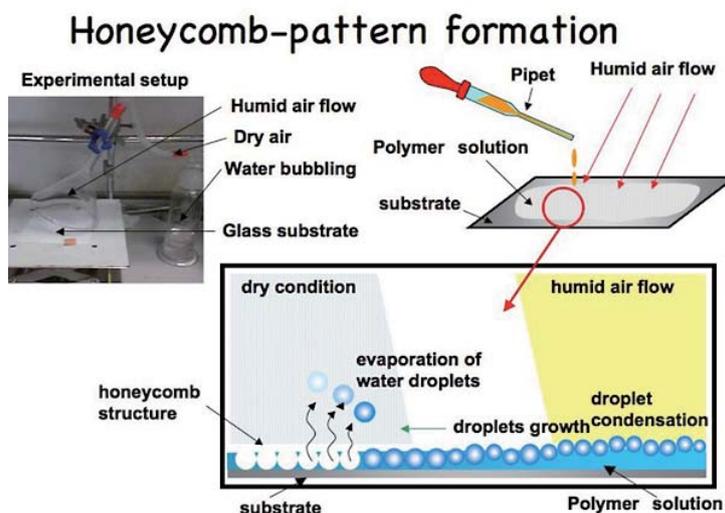
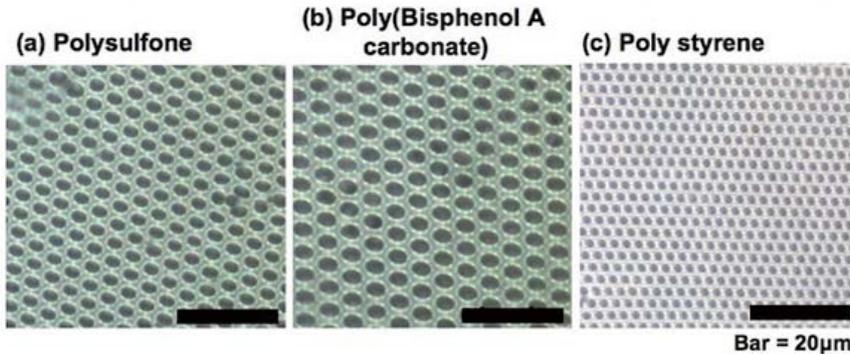
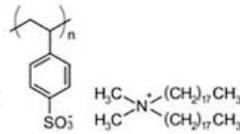


図2 ハニカムフィルムの生成過程

Polymer Honeycombs

Incl. 10wt% polyion complex



Hole size controllable by conc. humidity, casting volume, substrate

図3 ハニカムフィルムの例

ル滴下乾燥させることで図3に示すようなフィルムを作成することが可能である [4]. また, 作成したハニカム構造のポリマー内で更に架橋反応を起こすことにより耐熱, 耐溶媒性能を向上することが可能である [5].

4. 金属酸化物ハニカムフィルム

金属酸化物は電氣的・光學的に重要な材料であり, インジウムスズ酸化物は透明電極 (ITO), 酸化チタンは光触媒と太陽電池, 酸化亜鉛発光材料等, 幅広い用途に使われている. 一般的な作成方法ではゾルゲル法, 真空蒸着法, フォトリソグラフィーなど多数のプロセスを用いる. 当

機関では上記架橋ハニカムフィルムをテンプレートにして揮発性のあるアセチルアセテート金属錯体を減圧蒸着することにより金属錯体のマイクロパターンを作成し, 500°C以上の熱をかけることによりテンプレートとして使用した架橋ハニカムフィルムのポリマー及び金属錯体を熱分解することにより, 金属酸化物単体のハニカム構造を作成する. この金属錯体の厚さは温度, 真空度, 蒸着時間で制御することが可能である. 図4に実際の様子を示す, 使用したのは Zn 金属錯体であり, 非常に均一な膜を形成し蒸着時間の増加と共に膜が成長し, 穴が小さくなる様子が確認できる. また, このような構造を持つフィルムでは光触媒活性の増加が確認されている [6].

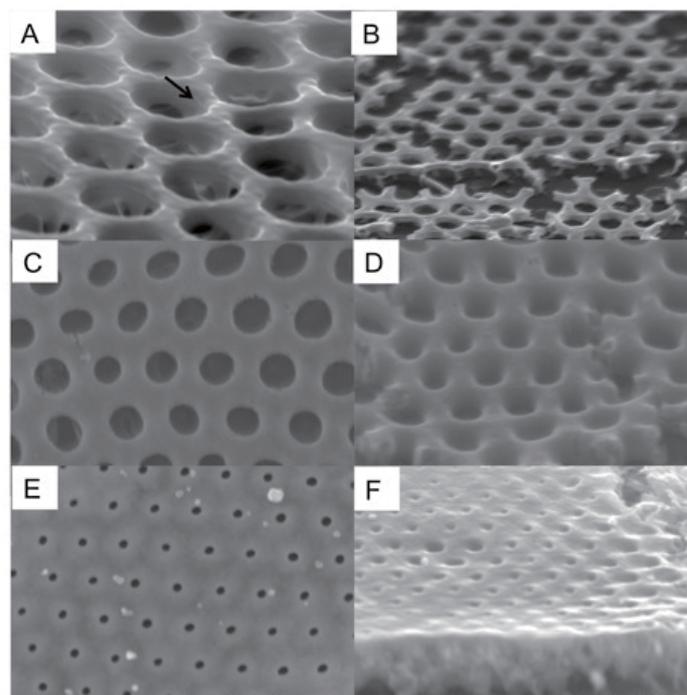


図4 金属酸化物ハニカムフィルムの様子

5. 斜め蒸着プロセスへの応用

斜め蒸着プロセス（GLAD）は従来の物理的気相成長法（PVD）と異なりサンプルへの蒸着蒸気が垂直ではなく斜めに当たるよう蒸着する方法である。図5に示すように、斜め蒸着により原子が一定方向に向かって堆積するため島を形成し、島の影に原子が堆積するのを防ぐ陰影効果が発生して柱上構造体を生成する。斜め蒸着の柱の形状を変更するには、入射原子ビームに対する基板の回転を変えることにより簡単に斜め棒、山形、螺旋、そして縦方向ロッドを生成することが可能である [7]。またフォトリソグラフィーにより基板にパターンを形成することによって様々な3次元構造を作成できる可能性を持っている [8]。そこで、著者らは基板テンプレートにマイクロメートルサイズの3次元構造であるハニカムフィルムを使用することで更なる効率化を計った。使用した材質はチタ

ンでハニカムフィルム表面に酸化チタン膜を作成した後斜め蒸着によりチタンの薄膜を作成、陽極酸化によりチタンを酸化することによりブラシ上の構造を持つフィルムを作成することができる。このときの変化の段階を図6に示す。

6. まとめ

著者らは規則性の高い構造を持つハニカムパターンの製造技術を持ち金属や金属錯体の真空蒸着技術を組み合わせ、機能性酸化物ナノ構造体を作るボトムアップ型の新しい加工技術を開発している。薄い酸化膜はアセチルアセトン金属錯体の真空蒸着法で作成が可能であり、またハニカムパターンに斜め真空蒸着陽極酸化によりブラシ形状の表面積の大きな構造を獲ることができる。ナノスケールのブラシ構造が中心に向かうこの構造はセン

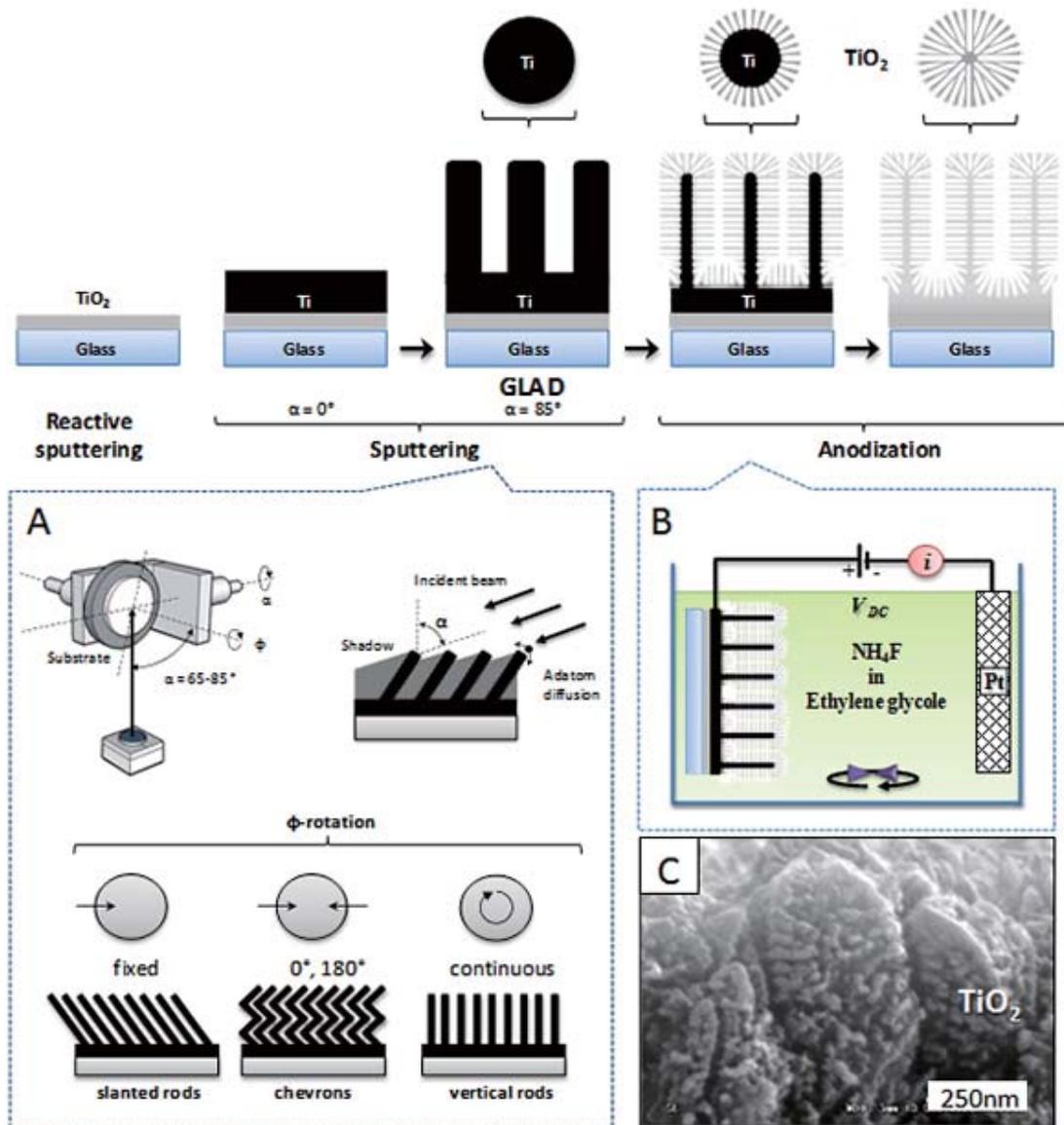


図5 斜め蒸着陽極酸化の原理

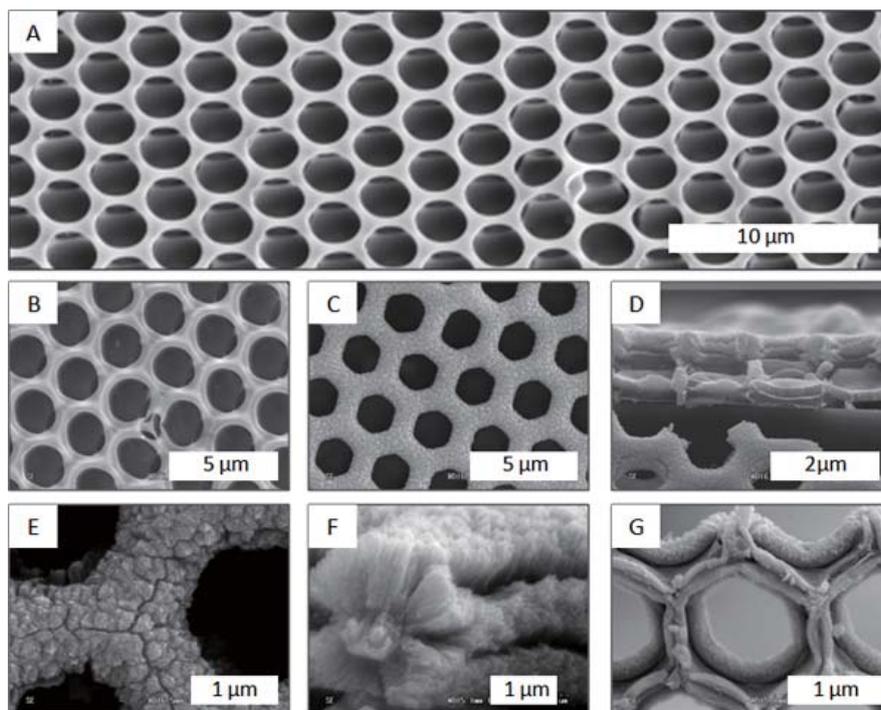


図6 斜め蒸着陽極酸化法による形成過程
 A. ハニカムフィルムのみ状態
 B. 酸化チタンをコートした状態
 C. 斜め蒸着によりチタンを積層した状態
 D-G. 陽極酸化により酸化チタンの柱が形成した状態 (G. は裏面)

サーや光触媒に非常に望ましい構造である。今後は、階層的な形状を持つナノ構造機能性酸化物の種類を増やすためにこれらの技術のさらなる発展を目指すものである。

7. 終わりに

本稿で紹介した研究成果は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業（ナノテクノロジー・ネットワーク）による委託業務として、千歳科学技術大学が実施した「北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク」によって得られた研究成果である。

参考文献

[1] G. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems, Wiley Interscience, New York 1977

[2] G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois, Nature 369, 387 (1994).

[3] S. A. Jehnecke, and X. A. Shen, Science 283, 372 (1999).

[4] O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto Langmuir, 16, 6071 (2000)

[5] O. Karthaus, Y. Hashimoto, K. Kon, Y. Tsuriga, Macromol. Rapid Commun., 28, 962 (2007)

[6] O. Karthaus, K. Kon, K. Hidaka, C. Brauer H.-G. Lohmannsroben, Langmuir 26, 12173 (2010)

[7] K. Robbie, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1460 (1997)

[8] J. J. Steele, M. J. Brett, J. Mater. Sci., Mater. Electron. 18, 367 (2007)

(千歳科学技術大学 オラフ カートハウス)