「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域 領域活動・評価報告書 - 平成21年度終了研究課題-

研究総括 横山 直樹

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノテクノロジーの本格的な実用化時期に必須となる「ナノ製造技術」の基盤 を提供することを目的とし、ナノデバイスやナノ材料を高効率に製造するための技術群に関わ る様々な現象を、ナノスケール科学により解明することを目指す独創的な研究を対象とする。 具体的には、応用を目したナノ構造の設計・創製技術、ナノ材料の高再現性・大規模生産技術、 様々なナノ加工技術の統合など、ナノスケール科学に基づき製造の効率化・低環境負荷化をも たらす研究であり、新しいナノスケール科学に基づく方法論の創出や革新的な技術展開に資す るための独創的な研究が含まれます。

研究課題·研究者名 別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「ナノ製造技術の探索と展開」領域に設けた領域アドバイザー14名の協力を得て 研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、研究構想が本領域の戦略目標や趣旨に合致していること、特に高い 独創性を有し、新規性があること、また工学的な発展性が期待できることを重視した。さら には提案者の目的意識や意欲をも考慮した。
- 4. 選考の経緯

ー応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の 対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

| 選考 | 書類選考 | 面接選考 | 採用者 |
|------|-------|------|-----|
| 対象者数 | 108 名 | 20 名 | 9 名 |

5. 研究実施期間

平成 18 年 10 月~平成 22 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

研究報告会:1回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

研究開始時に、総括と技術参事・事務参事が研究者を訪問し、研究内容や研究計画および 目標に対する姿勢等のヒアリングを実施し、総括からの激励も行なった。続いて研究環境、主 要設備等の確認ならびに研究費関連の相談対応を行い、さらに上司に対してさきがけ研究へ の協力要請を行った。その後は、研究実施場所の研究環境の確認、物品確認等の際に、技術 参事、事務参事が適宜訪問し、研究状況の把握と支援に役立てた。

また別途最終年度にて、研究者9名全員に対して総括ヒアリングを実施し、最終年度に おける研究計画と遂行に対するアドバイスを行い、研究まとめの方向付けを行った。 7. 評価の手続き

研究総括が研究者からの報告・自己評価を基に、各領域会議での報告や討議内容、また領 域アドバイザーの意見を参考にして評価を行った。さらに研究報告会での参加者の意見も参考 とした。

(評価の流れ)

平成21 年 10月 第7回領域会議(総括・アドバイザーによる進捗評価とアドバイス) 平成22 年 1 月 研究報告会開催(総括・アドバイザーによる評価) 平成22 年 1 月 研究報告書及び研究課題別評価提出 平成22 年 3 月 研究総括による評価 平成22 年 3 月 研究期間終了

- 8. 評価項目
- (1) 研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2)得られた研究成果の科学技術への貢献度
- (3) 外部発表(学術論文、口頭発表など)、特許など研究成果の発信状況
- (4) 学術賞、学会招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- 9. 研究結果

本研究領域では、カーボンナノチューブの制御・量産関連技術、ナノ粒子形成技術、ナノ加 エ・光造形技術、生体分子技術、半導体技術などのナノテクノロジーを代表する幅広い分野に わたる研究課題が採択されている。とくにカーボンナノチューブの産業化応用に繋がる目覚し い技術進展が見られると共に、高精度・量産化に結ぶつくナノ粒子形成技術やナノ加工形成技 術の進展など、現実社会に対応するナノテクノロジーの基盤技術に貢献できる研究成果が生 み出された。これらの研究には、ナノテクノロジーに関する様々な分野の協力が必要であるが、 幅広い専門分野の領域アドバイザーの協力ならびに各専門分野の研究者間の交流等により、 多くの研究課題の進展が見られ、いずれの研究に関してもレベルの高いさきがけ研究に相応し い成果が得られたものと判断される。

〔赤松 謙祐 研究者〕「有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御」

金属ナノ粒子を高分子やセラミックス等に分散させた複合材料・ナノコンポジットは機能性ハ イブリッド材料として注目されているが、微細構造パラメータの精密制御、ならびに構造パラメー タを独立に制御できる合成プロセスの開発がなされてはいない。本研究では微細構造パラメー タを独立に制御したナノコンポジット材料の高効率製造手法の確立を目指した。その結果、高 分子マイクロスフィアを用いて、加水分解とイオン交換反応による独自の化学的手法に基づい て金属イオンをドープし、引き続く水素還元により金属ナノ粒子を析出させることで、金属ナノ粒 子のサイズと粒子間距離を独立に制御できる手法の開発に初めて成功した。これは粒子サイ ズと粒子間距離の物性を独立に評価できることを意味し、物性因子を明らかにする上での大変 有用な成果であり、これにより当初の基本的な目標は充分に達成された。またナノコンポジット の左手系材料に関する興味あるデータも得られ、今後の展開も期待できる。

〔斎藤 毅 研究者〕「SWNT 量産用自動直径制御合成システムの構築とSWNT 加エプロセス 基礎技術の開発」

SWNT の高効率・低コストな大量合成法の基盤は未だ構築されていなく、また応用上不可欠 なナノチューブの直径制御が可能となりうる合成技術も確立していない。本研究では、従来の CNT 合成法の長所を併せ持つ改良直噴熱分解合成法(eDIPS 法)において、量産化技術の鍵 となる反応効率や高純度化に結びつく反応メカニズムの解明を進め、SP2-C2 種が最も効率的 な炭素前駆体であることを見出した。また直径制御技術として、分解が容易なエチレンを第2炭 素源として利用することで、1nm以下の直径をもつカイラリティーがほぼ揃った半導体 SWNTを 精密に合成可能とするなど、半導体性 SWNTの応用展開に極めて有益な合成技術を確立でき たことは大いに評価できる。さらに産業界へのインパクトも大きく、SWNTでしか成し得ない応用 分野へ貢献できうる画期的な技術として位置づけられる。

[内藤 泰久 研究者] 「金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの 解明」

高速動作や高集積化、低消費電力などを目指して、分子メモリー・原子スイッチなど多くの次 世代不揮発性メモリーの研究がなされており、とくに物質移動を介した原子スイッチは微細化に 対するサイズ限界が非常に小さく、次世代メモリー開発の鍵となっている。本研究では、10nm 程度の微小間隙を有するナノギャップ金属間に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイッチ効果 [ナノギャップスイッチ NGS 効果]を示すことを見出し、そのメカニズム解明に係わる研究を目指 した。結果として、スイッチ効果としての低抵抗変化は、原子が電界によりイオン化し静電引力 で物資移動することでギャップが狭まっていること、また高抵抗変化は電流によるエレクトロウ インドフォースによる物質移動が支配的なことなど、トンネル抵抗を反映したキーパラメータを見 出し、かつナノギャップスイッチ効果が非常に幅広い材料依存性を有していることも確認したこ とで、メカニズム解明に向けた貢献は大きい。最終的に封止構造が不要なことも明らかしたこと で、スイッチ効果に関する多くの知見が得られ、ナノギャップスイッチ NGS 効果を展開する上で の有益な寄与を行った。さらなる発展を期待する。

〔平塚 祐一 研究者〕 「生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン」

モーター蛋白質は水中に溶けた化学エネルギーを高効率で力学的な仕事に変換する分子 機械であり、従来の人エモーターにはない優れた特徴を持っている。本研究では、モーター蛋 白質であるキネシン・微小管と半導体微細加工技術で作製した微小構造を連結させた、生体分 子モーターを動力源としたマイクロマシンを構成することに挑戦した。レジスト材料と界面活性 剤により、キネシン分子をマイクロパターンに結合させ微小管の運動を制御できること、凹部を 設けた円形トラックが、微小菅運動をトラック中心に移動させるのに有効であることを見出した。 さらに微小管と人工材料を安定に繋ぐリンカー分子として、変異キネシンを利用することで微小 菅の動きを伝達させることに成功し、微小構造の輸送を実現させた。最終的に10分間程度安定 に回転する微小回転モーターを世界で初めて実現させたことで、当初目標をクリアし、生体分 子モーターを動力源としたマイクロマシン実用化への第一歩を踏んだ意義は大きく評価できる。 本研究の貢献は、化学エネルギーを力学的仕事に変換する生体分子により駆動する初のモー ターであり、従来の静電・電磁モーターとは質的に異なるマイクロマシン分野への新展開が期 待される。

〔前田 優 研究者〕 「バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製」

カーボンナノチューブ CNTs は、現行の製法では金属と半導体の CNTs の混合物として生成 され、これら CNT同士の非常に強い分子間力によりバンドル状態となってしまうため、期待に反 して CNTs の実用化が進んではいない。本研究では分離と化学修飾による CNTs のバンド構造 の制御法を探索し、CNTs の電子特性を最大限に利用できるナノ炭素電子材料の創製を目指し た。その結果、フラレノールと界面活性剤、またオルトジクロロベンゼンと有機溶媒の組み合わ せなど、分散性制御の新たな開拓を行った。さらにアミンを用いた CNTs の分散・分離・精製の 実用的手法を確立し、高濃度に濃縮された金属性 CNTs の応用として、良好な特性を持つ透明 導電性薄膜の作製に成功した。このことは本CNT分散・分離技術が、有力な実用技術として実 証できたことで大きく評価できる。また、化学修飾による CNTs の電子特性制御を行うための、 置換基効果による化学修飾率制御も明らかにしたことで、CNTを機能化する上での研究進展 が見られたことは意義深く、今後の展開が期待される。 〔松井 淳 研究者〕 「界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製」

ナノ材料が持つ特性を実用デバイスへと展開するためには、合目的に集積組織化する必要 があり、自己組織化やLangmuir-Blodgett法、静電相互作用を用いたものなどボトムアップ型の 集積組織化法が研究されている。本研究では、界面場がエネルギー的に活性であることに着 目し、液/液界面を新たなナノ材料集積場としてとらえ、多様なナノ材料の集積化と、これらを 用いた光電子機能の発現を目指した。その結果、水とヘキサンによる液-液界面の構築とエタノ ール滴下による表面電位制御により、多層カーボンナノチューブによる単層高密度集積膜の作 製、無修飾単層カーボンナノチューブによる 10nm 厚さ以下の高透過率・高伝導度な高密度集 積膜を実現し、またポリジアセチレン PDA ナノ結晶やフラーレン C60 ナノ結晶の集積化にも成 功した。さらに独自な界面交換法により、バインダーを用いないハイブリッド集積体の構築を実 現し、これらによる光電子機能の発現をも実証したことで、当初の目標は達成され、液/液界 面がナノ材料集積場として創出できたことへの意義は大きく評価できる。今後のナノ材料集積 場を用いた高効率な機能素子発現への展開を期待する。

〔丸尾 昭二 研究者〕 「3次元ナノ光造形マルチモールディング」

マイクロ光造形法は、サブ100nmの加工分解能で任意の3次元マイクロ・ナノ構造体を形成で きるため、幅広い分野にて活用されている。しかしながらこれらは、すべてマイクロ可動部品の 単品生産であり、実用化には精巧なマイクロマシンを大量生産するためのプロセス技術が必要 不可欠となる。また適用材料が光硬化性樹脂に限定されているため、応用が限定されている。 本研究では、3次元ナノ光造形技術を用いてマイクロ・ナノ立体構造を作製し、種々の機能性材 料に転写する技術を開発するために、ソフトモールディングとハードモールディングの手法を用 いて、マイクロ・ナノ構造体を形成することを目標とした。その結果、母型構造体を高精度に作 製するために、超臨界洗浄・乾燥プロセスを新たに導入し、表面張力の影響なく造形物を取り 出す手法を確立した。ソフトモールディングでは、母型に円筒や平面薄膜を付与すること、また 実験条件を最適化することで、マイクロ可動部品など複雑な3次元立体構造の複製率を75%程 度までに向上させ、可動部品を同時に複数複製することを可能とした。また複製した可動部品 の駆動にも成功し、光ピンセットによる遠隔駆動、光照射高速スパイラルモータを用いた粘性ポ ンプ開発、また微弱レーザー光による光電駆動マイクロマシン等、幾多の提案と実証が行えた ことは、本技術が実用技術として充分なレベルに達していることとして大きく評価できる。さらに ハードモールディングでは、最終的にはクラックのないシリカ構造体の転写に成功し、マイクロ 構造体の複製も実証できたことは大きな成果である。今後は、3次元MEMSデバイスや、ラボオ ンチップ、マイクロ医療ツールなど幅広い分野への応用の期待がもてる。

〔三村 秀和 研究者〕 「ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築」

X線は波長が短いために、集光や結像を行うためには、非常に高精度な光学素子が必要と なるが、屈折しないために反射型の素子を用いた光学系が主体となる。しかしながら光学素子 には、少なくとも数ナノメートル精度の表面粗さと形状精度が必須となり、また素子の大きさは、 数 10mm の大きさが必要である。本研究では、X線用光学素子作製のためのナノ精度の加工・ 計測による表面創成プロセスの高度化とともに、ラージスケール領域においてナノメートルレベ ルの転写精度を持つ光学素子作製のための革新的な生産プロセスの構築を目指した。その結 果、ナノ精度表面創成プロセスでは、200 µm Φの微小加工痕の精度をもち、30 µm の横分解能 で計測領域全面にわたり自動計測を可能とし、ミラーを設置するだけで所定領域を計測するこ とが可能な高分解能表面創成システムを開発した。これをX線ミラーの作製に適応し、数 100 µ m 周期の細かな形状誤差の改善、集光X線周辺における形状誤差に起因する散乱X線の除去 等により、7keV 用のX線集光ミラーにて理想的な集光特性を確認した意義は大きい。またナノメ ートル精度をもつミラーを量産するために、「多孔質裏打ち電鋳法」としてのナノ精度転写プロセ スを新提案し、アルミナ多孔質材料とNi電析金属との選択、かつバインダー層の工夫により、 50mmx5mmの評価領域にてピーク・バレー値で 100nm 以下の世界最高の転写精度を達成でき た意義は非常に大きく、極限のナノ精度転写プロセス実現への道が開けたと言える。将来のナ ノ精度をもつ光学素子の大量生産手法として期待したい。

〔柳下 崇 研究者〕 「高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化」

ナノメータースケールでサイズが制御された単分散エマルションを効率的に作製する技術 は、様々な分野において重要な課題とされ、とくに 100nm 以下の均一なサイズのエマルション を作製する技術の確立は、バイオ医療分野において焦眉の課題である。本研究では、ナノメ ータースケールの細孔が規則的に配列した高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを膜乳化法 に適用し、微細な単分散エマルションの作製とその応用を目指した。その結果、乳化膜として 用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることでサイズが制御された単分散液滴粒子の 作製が可能であり、とくに細孔径が 65nm のポーラスアルミナを用いた場合は、液滴の平均サ イズが 95nm であったことから、微細化することで 100nm 以下の単分散エマルションの作製が 可能であることを明らかにした。また得られた液滴を反応場や鋳型として利用することにより、 有機系材料や無機系材料からなる単分散固化粒子の形成も可能であることを確認し、単分散 固化粒子を高スループットで作製するための技術としての有用性も示すことができた。本手法 がサイズ均一性、制御性に優れたナノ微粒子の高効率な製造技術として有望であることを示 した意義は大きく、新しい手法として高く評価できる。今後は、単分散ナノ粒子を用いた機能性 デバイスの構築に期待したい。

10. 評価者

研究総括 横山直樹 (株)富士通研究所 フェロー/東京大学客員教授 富士通研究所 ナノエレクトロニクス研究センター長

領域アドバイザー氏名(五十音順)

| 宮 好仁 | 北海道大学 大学院情報科学研究科 教授 |
|--------|---|
| 城 邦治 | 北海道大学 電子科学研究所 教授 |
| 田修 | 金沢工業大学 大学院工学研究科 教授 |
| 崎 浩平 | 北海道大学 大学院理学研究院化学部門 教授 |
| :島 まり | 東京大学 大学院情報学環/生産技術研究所 教授 |
| 村 紳一郎 | 日立 中央研究所 ULSI 研究部 主管研究長 |
| ㅁ 研二 | 大阪大学 大学院工学研究科電気電子情報工学 教授 |
| 光 慶一 | NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 部長 |
| 村 志保 | 東芝 研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー 研究主幹 |
| 本 俊郎 | 東京大学 生産技術研究所 情報・エレクトロニクス系部門 教授 |
| 井 孝志 | 北海道大学 情報科学研究科 教授 |
| | /量子集積エレクトロニクス研究センター長 |
| 池 靖浩 | 物質・材料研究機構 名誉フェロー |
| 本 和彦 | 大阪大学 産業科学研究所 教授 |
| 黄山 浩*1 | オハイオ州ケント州立大学液晶研究所 教授 |
| 20年3月ま | で参画 |
| | 宮城田崎島村口光村本井(池本遺20好邦修浩ま紳研慶志俊孝(靖和浩3年に治(平り一二一保郎志(浩彦*月111年) |

(参考)

(1)外部発表件数

| | 国内 | 国際 | 計 | |
|-----|-----|-----|-----|--|
| 論 文 | 9 | 72 | 81 | |
| 口頭 | 145 | 56 | 201 | |
| その他 | 18 | 3 | 21 | |
| 合 計 | 172 | 131 | 303 | |

※平成 22 年 3 月現在

(2)特許出願件数

| 国内 | 国 際 | 計 |
|----|-----|----|
| 21 | 5 | 26 |

(3)受賞等

·赤松 謙祐

表面技術協会進歩賞(2007年2月)

·斎藤 毅

フラーレン・ナノチューブ学会第3回飯島賞(2007年2月)

・内藤 泰久

週刊ナノテク賞(第5回ナノ学会最優秀講演賞)(2007年5月)

·前田 優

日本化学会「優秀講演賞(学術)」(2008年4月)

日本化学会関東支部大会「優秀講演賞」(2007年10月)

平成 22 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「若手科学者賞」(2010 年 3 月)

・松井 淳

第 20 回(平成 21 年度) トーキン科学技術振興財団 研究奨励賞(2010 年 3 月)

・丸尾 昭二

IEEE International Symposium on Micro-nanomechatronics and Human Science (MHS) 2007 Best paper award(2007 年 11 月)

財団法人手島工業教育資金団 工業技術研究賞(2008年2月)

・三村 秀和

2009年度日本放射光学会奨励賞(2009年1月)

社団法人精密工学会 2009 年度アフィリエイト認定(2010年3月)

(4)招待講演

国際 18件

国内 27件

別紙

「ナノ製造技術の探索と展開」領域研究課題名および研究者氏名

| 研究者氏名 | 研究課題名 | 現 職 | 研究費 |
|-----------------|--|---|-------|
| (参加形態) | (研究実施場所) | (応募時所属) | (百万円) |
| 赤松 謙祐 (兼任) | 有機・無機ナノ複合体の創製と精密微 細構造制御 (甲南大学) | 甲南大学フロンティアサイエンス学部 准教授 (同上 助教授) | 39 |
| 斎藤 毅 (兼任) | SWNT 量産用自動直径制御合成 システムの構築と SWNT 加工 プロセス基礎技術の開発 (産業技術総合研究所) | 産業技術総合研究所 ナノチューブ 応用研究センター 研究チーム長 (同上 研究員) | 40 |
| 内藤 泰久 (兼任) | 金属ナノギャップ電極による抵抗スイッ チ効果の発生メカニズムの解明 (産業技術総合研究所) | 産業技術総合研究所 ナノテクノロ ジー研究部門 研究員 (同上) | 40 |
| 平塚 祐一 (兼任) | 生体分子モーターを動力源としたマイ クロマシン (北陸先端科学技術大学院大学) | 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 講師 (東京大学 特任助手) | 40 |
| 前田 優 (兼任) | バンド構造制御によるカーボンナノチ ューブ電子材料の創製 (東京学芸大学) | 東京学芸大学教育学部 准教授 (同上 助手) | 40 |
| 松井 淳 (兼任) | 界面場を用いたナノ材料集積化技術 の創製 (東北大学) | 東北大学 多元物質科学研究所 助教 (同上 助手) | 40 |
| 丸尾 昭二 (兼任) | 3次元ナノ光造形マルチモールディン グ (横浜国立大学) | 横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授 (同上 助教授) | 40 |
| 三村 秀和 (兼任) | ラージスケールナノ精度加工・計測・転 写プロセスの構築 (大阪大学) | 大阪大学大学院工学研究科 助教 (同上 助手) | 39 |
| 柳下 崇 (兼任) | 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナに よる膜乳化 (首都大学東京) | 首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 助教 (神奈川科学技術アカデミー 研究員) | 37 |

1. 研究課題名:

有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御

2. 氏名:

赤松謙祐

3. 研究のねらい

バルク物質とは異なる様々な興味深い性質を示す金属ナノ粒子の合成および特性評価は、既 にナノテクノロジーを代表する研究分野として注目を集めており、様々な応用展開が期待されてい る。特に、金属ナノ粒子を高分子やセラミックス等の誘電材料中に分散させた複合材料(ナノコン ポジット)は、金属ナノ粒子が有する電気的・光学的量子サイズ効果とマトリックス材料の誘電的・ 機械的性質を組み合わせた機能性ハイブリッド材料として学術界、産業界を問わず様々な分野に おいて盛んに研究が行われている。最近では厳密な構造制御を施したコンポジット材料をプラズ モン導波路や超高密度磁気メモリーなどの新しい電子光学・磁気デバイスに利用しようという試み がなされつつある。

ナノ粒子個々の特性は、合成技術の発展とともに広く解析が進められているが、複合体中に高 濃度に分散した集合体としての特性はほとんど明らかとなっていない。金属ナノ粒子を含むコンポ ジット薄膜の物性を左右する微細構造パラメータとしては、膜厚、粒子サイズ、粒子間距離が主と



図1.本研究「有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御」の概略図

して挙げられる(図 1)。デバイスとしてコンポジットを利用する際には、コンポジット層の膜厚はデ バイスから発信される信号強度と直接的に関係するため、厳密に制御する必要がある。また種々 の金属ナノ粒子が発現する様々な電気、光学および磁気的性質は量子サイズ効果によって支配 されることから、粒子サイズのもつ重要性は大きく、サイズ分布も単分散であることが望ましい。さ らに、最近ではナノ粒子が発現する物性に及ぼす粒子間相互作用の影響についても大きな関心 が集まっており、粒子間距離の厳密な制御を可能とするプロセスの開発が待望されている。しか しながら個々のパラメータを独立に制御可能な合成プロセスは開発されておらず、したがって各パ ラメータとコンポジット材料が示す物性との相関はいまだ不明な点が多い。

以上の背景から本研究は、金属ナノ粒子が均一に分散した高分子ナノコンポジット薄膜を対象 とし、膜厚、ナノ粒子サイズおよびナノ粒子間距離の3つの微細構造パラメータを"独立に"制御し たナノコンポジット材料の高効率製造手法を確立するとともに、微細構造と薄膜の光学的、磁気 的性質との相関をデータベース化することによって次世代薄膜型電子光学・磁気デバイスの設計 指針を提案することを目的とする。微細構造を厳密に制御して合成したコンポジットの物性を系統 的に評価することで、各パラメータの効果を独立して抽出することができ、得られたデータベース を材料合成段階にフィードバックさせることで高機能デバイスのオン・デマンド設計が可能になると 考えられる。具体的には、高分子フィルムの表面改質により金属イオンをドープした前駆体をベー スに、実験条件(イオンドープ量、還元温度など)を厳密に制御することによって微細構造を制御し たナノコンポジット材料を作製し、構造の最適化を行う。微細構造を厳密に制御した薄膜から集約 されたデータベースを、望みの物性を有するナノコンポジット材料の調製のための設計指針とし、 異種材料の特徴を最大限に生かした次世代光学・磁気デバイスの開発を目指す。

4. 研究成果

本研究では研究項目として3つのフェーズに分け、フェーズ1「粒子形成機構の解明と微細構造 制御」、フェーズ2「構造-物性相関データベースの構築」およびフェーズ3「デバイスへの展開」を 主題とし、応用例の希少な材料を「有用な新材料」へ進化させるべく検討を進めた。フェーズ1に 関しては、全期間を通じて複合体の作製を行い、その微細構造の制御手法の確立に務めた。2年 次以降フェーズ2について検討し、複合体の磁気特性および光学特性についていくつかの興味深 い現象が見いだされ、構造と物性の相関に関するデータ集約を行った。フェーズ3については最 終年度において、強磁性体ナノコンポジットの左手系材料への展開が期待できるデータが得られ ている。以下に各フェーズにおける具体的成果について述べる。

フェーズ1:粒子形成機構の解明と微細構造制御

高分子マイクロスフィアを用いて、独自に開発した化学的手法により金属イオンをドープし、水素 還元により内部に金属ナノ粒子を析出させることに成功するとともに、形成した金属ナノ粒子のサ イズおよび粒子間距離を独立に制御することに初めて成功した。まずジビニルベンゼンを主成分 とするエステル共重合体スフィアを NaOH 水溶液を用いて加水分解し、イオン交換基であるカルボ キシル基を形成させた。その後イオン交換反応により Ni イオンをドープした後、水素気流中にて 加熱処理を施すことによってスフィア内部に Ni ナノ粒子を形成させた。300°C 程度の加熱処理 により、スフィア内部に Ni ナノ粒子が均一に分散していることが明らかとなった(図2)。また、サイ ズ分布は平均粒径の 10%以下であり、比較的単分散なナノ粒子が得られている。還元プロセスは 非常に単純であり、下記に2価金属を用いた場合の一般的な反応の概略を示す。

| R ₁ -COO-R ₂ + KOH | \rightarrow | R ₁ -COOK + HO-R ₂ |
|---|---------------|--|
| $2(R_1 - COOK) + M^{2+}$ | \rightarrow | (R ₁ -COO) ₂ M + 2K ⁺ |
| (R ₁ -COO) ₂ M + H ₂ | \rightarrow | 2(R ₁ -COOH) + M (atom) |
| <i>n</i> (М atom) | \rightarrow | (M) _n (nanoparticle) |
| R ₁ -COOH + HO-R ₂ | \rightarrow | R ₁ -COO-R ₂ + H ₂ O |
| | | |

無機材料に比較して高分子マトリックスは free volume が大きいため、水素分子は容易にマトリック ス内部に浸透することが可能である。ここで、水素 還元を利用する利点の一つにマトリックスの構造変 化が挙げられる。金属イオンの還元に伴いイオン はカルボキシル基から脱離するが、カルボキシラー トアニオンは酸化によって生じたプロトンと結合しカ ルボキシル基となる。一般に遷移金属の場合、水 素ガスによる還元温度は 150°C以上であるので、 形成したカルボキシル基は脱水縮合反応によりエ ステルに戻る。すなわち、加水分解反応によって一 旦解裂した官能基が、ナノ粒子形成と同時に再び 縮合することで、マトリックスの構造を維持したまま 内部に金属ナノ粒子を析出させることが可能であり、 (1) (加水分解)

- (2) (イオン交換)
- (3) (金属イオンの還元)
- (4) (ナノ粒子の成長)
- (5)(脱水縮合)



図 2 Ni ナノ粒子分散高分子スフィ アの断面 TEM 像(スケール 50nm)

次に加水分解反応時間を変化させることによってイオンドープ量を制御し、ナノ粒子形成を試み

たところ、ドープ量の増大に伴って Ni ナノ粒子サイズは減少することが分かった。これはドープ量 の増大にともなって核発生が優先的に起こるため、サイズの小さい粒子が多量に形成したためと 考えられ、本手法におけるサイズ制御法としての重要な概念となっている。ナノ粒子サイズは、導 入イオン量(濃度)を変化させることにより 2~15nm の範囲で制御することができる。さらに、水素 気流中で加熱を続けると Ni ナノ粒子が触媒となってマトリックスを分解し、スフィア全体の体積が 収縮することが分かった。収縮に伴うナノ粒子サイズの減少はみられなかった。すなわち、Ni ナノ 粒子サイズは変化しないまま濃度(体積充填率)のみが増大(平均粒子間距離は減少)することを 意味しており、本研究の目的の1つであった、「ナノ粒子サイズと粒子間距離の独立制御」が可能 となる手法の開発に成功した。これはすなわち、粒子サイズおよび粒子間距離が物性にどのよう な影響を与えるかを独立に評価できることを意味するもので、物性支配因子を明らかにする上で 有用な成果であると考えられる。粒子間距離の変化は数~数十 nm であり、粒子間のカップリング が十分に起こり得る範囲での制御を可能にしている。

2. 複合フォトニック結晶の作製

本手法の3次元ナノ構造体への展開として、複合フォトニック結晶の作製と光学特性制御につい て検討した。SiO₂ インバースオパールをテンプレートとして、スチレン、メタクリル酸、およびジビニ ルベンゼン共重合体ポリマーを作製した。重合後得られた試料を HF 水溶液に浸漬することで SiO₂ を除去し、オパール型フォトニック結晶を得た。本プロセスにおいて得られたポリマーは MAA 由来のカルボキシル基を有している。そこで得られた共重合体ポリマーフォトニック結晶を室温に てアルカリ処理し、その後ポリマーを AgNO₃ 水溶液に浸漬させることで、カルボキシル基のイオ ン交換反応によりポリマー内へ Ag イオンのドープを行った。その後、試料を水素気流中で所定温 度にて熱処理を行うことで Ag イオンを還元し、フォトニック結晶内に Ag ナノ粒子を析出させた。

SEM 観察の結果、得られた試料は共重合体ポリマーが規則的に配列していることが確認でき、 その周期構造に由来する反射ピークを有することが明らかとなった。また熱処理前後において試



図3 Agナノ粒子分散フォトニック結晶の反射スペクトル

料の周期構造に変化は見られなかった。しかしながら断面 TEM 観察を行ったところ、熱処理後の 試料ではポリマー内部に Ag ナノ粒子が均一に形成していることが明らかとなった。また、熱処理 温度の増加に伴い、フォトニック結晶内に形成する Ag ナノ粒子サイズが増大し、フォトニック結晶 の反射ピーク波長は連続的にレッドシフトすることが明らかとなった(図3)。Ag イオンを吸着させ なかった試料を加熱した場合にはフォトニック結晶の反射波長に変化は見られなかったことから、 試料の反射波長はポリマー内に Ag ナノ粒子が析出し、サイズが徐々に増大することに伴った複 合体の有効誘電率変化に起因すると考えらえる。そこで、前述した試料と同様に得られた試料の 有効誘電率をブラッグ-スネルの式より算出した結果、銀ナノ粒子形成後において、1.70(未処理) から 2.43 へと増加することが明らかとなった。本手法は、フォトニック結晶作製後に熱処理を施し 金属ナノ粒子を析出させ、有効誘電率を変化させることにより反射波長を連続的にシフトさせるこ とが可能であるという点において、従来のフォトニック結晶作製法および光学特性制御法とは大き く異なっている。また、他の金属イオン(例えば Cu²⁺や Ni²⁺)もポリマー内部に導入することができ ることから、光学デバイスのみならず磁気デバイスなどへの適用の可能性を秘めている。したがっ て、本手法を確立することにより、現在フォトニック結晶の応用展開として期待されているオプトエ レクトロニクス分野のみならず、情報産業やエネルギー産業分野へと展開できると期待される。

3. 合成高分子を用いた複合薄膜の作製

上述の成果は、各論的な複合体の合成手法の確立であり、将来的にナノコンポジット材料を有 用なデバイスとして利用するためには、薄膜化およびパターニングを可能にし、かつ種々の金属 ナノ粒子に対して応用可能な材料の開発が必須である。そこで精密に分子設計を行った架橋高 分子を用いて、ガラス基板上に密着性に優れた薄膜を作製するプロセスについて検討し、イオン 濃度、膜厚等のパラメータを任意に制御可能な高分子マトリックスを開発した。本項目ではポリメ タクリル酸を主骨格とし、部分的に2重結合を有する官能基を導入し、紫外線により架橋が進行



図4 汎用性高分子マトリックスの設計概念図とガラス基板上に作製したNiナノ粒子分散 コンポジット薄膜の光学顕微鏡像

するマトリックスを合成した。本材料は 350°C 程度の熱処理に対して比較的安定であり、Ag, Ni, Cu などの金属イオンをドープし、ナノ粒子を形成させることに成功した。また、カルボキシル基導 入量を分子合成段階において変化させることで、ナノ粒子サイズを 2~20nm 程度の比較的広い 範囲で制御できることが明らかとなっている。さらに、光マスクを用いて紫外線重合を施すことによ って、微細なナノコンポジットパターンを作製可能であることが明らかとなった(図4)。以上の結果 より、汎用性に優れたマトリックスの開発に成功したと考えているが、分子構造によって得られる 複合体の微細構造が大きく変わることが分かっており、今後さらに合成段階での分子設計を詳細 に検討する必要がある。

フェーズ2:構造-物性相関データベースの構築

1. 磁性ナノコンポジット薄膜の磁気特性

本研究で用いた手法により、金属ナノ粒子のサイズおよび平均粒子間距離を独立に制御できる ことが明らかとなっており、本項目ではNiナノ粒子が分散したポリイミド薄膜を合成し、ナノ粒子サ イズの異なる試料に対して磁気特性を評価した。測定は奈良先端大学院大学の冨田知志助教と 共同で行った。サイズが約 5nm および 8nm のNiナノ粒子が分散したポリイミドを作製し、加熱時 間を変化させることでそれぞれ体積充填率の異なる試料を作製した。SQUID を用いた磁気特性 評価を行った結果、超常磁性による熱擾乱が抑制されるブロッキング温度が、Niの体積充填率が 増大する(ナノ粒子の平均粒子間隔は減少)とともに高温側へシフトすることが分かった。また、ナ ノ粒子サイズが 5nm の試料では、体積充填率が 3%~15%へと変化するに伴ってブロッキング温度 は約 20K~40K へと増大した。一方、サイズが 8nm の試料では同様の体積充填率の範囲でブロッ キング温度は 40K~100K へと大きく上昇し、サイズが大きいほど温度依存性が大きくなることが 明らかとなった。体積充填率の増大に伴って平均粒子間距離が減少するため、磁気的相互作用 (磁気モーメントのカップリング)が顕著となり、ブロッキング温度が上昇したと考えられる。このよう な相互作用を含む系での磁気特性はいまだ不明な点が多く、今後さらに実験、理論両面からの 検討が必要である。

2. pH 応答性マイクロゲルの作製と光学特性

本項目では、ナノコンポジットにおける微細構造の可逆制御に着目し、pH 応答性マイクロゲルを 利用したコンポジットの光学特性制御を試みた。刺激応答性マイクロゲルはマイクロリアクターや ドラッグデリバリーシステムの基盤材料としての利用が注目され、最近では金属ナノ粒子を担持し た複合マイクロゲルを新規触媒反応系の構築に利用する試みや、ナノ粒子をプローブとしたセン サー材料の開発が進められつつある。本研究では、ナノ粒子を担持した複合マイクロゲルの高機 能化をめざし、金属イオンをドープした前駆体を利用して pH 応答性マイクロゲル表面に金ナノ粒 子を析出させる手法を確立した。

ポリビニルピリジンを主骨格とする架橋高分子マイクロゲルを乳化重合により作製し、塩化金酸 水溶液と混合することにより金イオンをドープした前駆体試料を作製した。マイクロゲル作製は、 大阪工業大学の藤井秀司講師と共同で行った。得られた前駆体をジメチルアミンボラン水溶液と 混合したところ、ゲル表面に金ナノ粒子が析出することが明らかとなった(図5)。また金イオンの 還元速度を増大させると、析出する金ナノ粒子のサイズが減少することが明らかとなった。これは 前述の、マイクロスフィアの系と同様に、還元速度の増大に伴って核発生が優先的に起こったた めであると考えられる。金ナノ粒子のサイズは8~30nm 程度の範囲で制御可能であり、比較的単 分散性に優れたナノ粒子が得られた。断面観察の結果、金ナノ粒子はゲル表面に析出していたこ とから、ゲル表面で起こる還元反応に伴い内部に存在する金イオンが表面に拡散し、粒成長して いると考えられる。金ナノ粒子は表面のみに担持されているため、ゲルの機能は維持されている。

少によるゲルの膨 潤に伴い金ナノ粒子 の表面プラズモン共 鳴吸収波長はレッド シフトし、pH 変化に 応答して可逆的にシ フトすることが明ら かとなった。本成果 は金ナノ粒子を表面 にのみ析出させるこ とにより、体積の3 次元的変化を粒子 間距離の2次元的 変化に対応させ、可 逆的変化を可能にし たという点で興味深い。



図 5 Au ナノ粒子を析出させた pH 応答性マイクロゲルの TEM 像 (左上)サイズ 30nm (右上)サイズ 10nm

フェーズ3:デバイスへの展開

本項目では主として左手系メタマテリアル(Left-Handed Materials)の実現に向け、誘電率およ び透磁率が同時に負となる材料をナノ粒子分散コンポジットを用いて開発することを目的とした。 本項目は奈良先端大学院大学の冨田知志助教と共同で行った。磁性ナノ粒子分散高分子スフィ アを大量合成し、磁場中でのマイクロ波に対する応答性について評価したところ、高周波領域に おいて強磁性共鳴を示すデータが得られた。今後さらにコンポジットの微細構造を最適化すれば、 実材料において左手系材料が実現できる可能性を示唆している。

5. 自己評価

本研究課題では、クリアすべき研究項目を3つに分け目標を設定し、研究を遂行した。よって、 得られた成果を元にそれぞれの目標達成率のおおよそを示したい。

フェーズ1「粒子形成機構の解明と微細構造制御」に関しては、複合スフィアにおけるナノ粒子の サイズおよび充填率の独立精密制御、ナノ粒子析出によるフォトニック結晶の反射波長制御、お よびイオン濃度、膜厚等のパラメータを任意に制御可能な高分子マトリックスの開発、にそれぞれ 成功した。フェーズ1における目的である「ナノ粒子形成機構の解明」については、化学反応機構 を明らかにすることができた。「微細構造の独立制御」に関しては、用いた各材料それぞれでマトリ ックスの化学構造や実験条件が異なっているが、材料の特性を把握することで構造パラメータの 精密な制御が可能となったことから、フェーズ1に設定した課題については 100%達成できたと考え ている。しかしながら、汎用性に優れた高分子マトリックスの開発に関しては、当初目標としては2 年目には試作材料が合成できる予定であったが最終年度になっており、この点は今後の展開に 生かしたい。

フェーズ2「構造-物性相関データベースの構築」に関しては、磁性ナノ粒子のブロッキング温度 とサイズおよび体積充填率の相関、および刺激応答性ナンコンポジットにおけるサイズおよび体 積充填率の変化に伴う光学特性の可逆制御、に成功している。磁性ナノ粒子におけるブロッキン グ温度と、金属ナノ粒子における表面プラズモン共鳴吸収の2つの物性に特化した成果であるが、 それぞれ各論としては物性予測が可能になったと考えており、特にサイズや粒子間距離のわず かな変化(1nm以下)が物性値に大きく影響することが明らかとなった点は意義深い。しかし、やる べきことはまだ残されているため、達成率は 60%であると考えている。特に、理論計算との比較は 重要である。通常ナノ粒子分散系の物性には粒子配置などの規則性が仮定として導入されてい るが、実際の試料は粒子がランダムに配置した構造となっており、ランダム性を導入した理論との 比較は興味深い。

フェーズ3「デバイスへの展開」に関しては、実材料としての左手系マテリアルの開発を目指し、 磁性ナノ粒子分散複合体に関して研究を進め、マイクロ波透過実験において強磁性共鳴を示唆 するデータが得られるところまでは達成できた。しかし、シグナルが非常に弱く、実験系の確立に も課題が残されていることから、現時点での達成率は30%程度であるといわざるを得ない。材料の 探索からの見直しが必要であると考えており、今後も継続して研究していきたいと考えている。

本研究の成果により、イオンをドープした高分子前駆体を用いる本手法において、固相還元反

応におけるいくつかの興味深い現象が見いだされ、構造を厳密に規制した材料に基づく物理緒量 および理論の検証が可能になりつつあると考えている。

6. 研究総括の見解

高分子マイクロスフィアを用いて、加水分解とイオン交換反応による独自の化学的手法に基 づいて金属イオンをドープし、引き続く水素還元により金属ナノ粒子を析出させることで、金属ナノ 粒子のサイズと粒子間距離を独立に制御できうる手法の開発に初めて成功した。これは粒子サイ ズと粒子間距離の物性を独立に評価できることを意味し、物性因子を明らかにする上での有用な 成果であり、高く評価できる。またこれにより当初の基本的な目標は充分に達成された。さらにナ ノコンポジットの左手系材料に関する興味あるデータも得られ、今後の展開も期待できる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. S. Tomita, P. E. Jonson, K. Akamatsu, H. Nawafune, and H. Takayama

"Controlled magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in polyimide films"

PRB, 76, 174432(1-6), 2007

2. K. Akamatsu, S. Adachi, T. Tsuruoka, S. Ikeda, S. Tomita, and H. Nawafune

"Nanocomposite Polymeric Microspheres Containing Ni Nanoparticles with Controlled Microstructures" *Chem. Mater.*, 20, 3042–3047, 2008

3. K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, S. Fujii, and Y. Nakamura

"Synthesis of pH-Responsive Nanocomposite Microgels with Size-Controlled Gold Nanoparticles from Ion-Doped, Lightly Cross-Linked Poly(vinylpyridine)" *Langmuir*, 26, 1254–1259, 2010

②受賞

表面技術協会進歩賞 受賞(2007年2月)

③著書

[総説·解説]

1. 赤松謙祐、縄舟秀美、冨田知志

「金属粒子分散ハイブリッド材料の創製」

技術総合誌 OHM、Headline Review, 8, 8, 2008

2. 鶴岡孝章、熊崎祥太、縄舟秀美、赤松謙祐

「金属ナノ粒子/ポリマー複合体フォトニック結晶の作製」

ケミカルエンジニヤリング、54,49,2009

④学会発表

[招待、依頼講演]

1. K. Akamatsu

" Chemical Route to Synthesize Metal/Polymer Nanocomposites with Controlled Microstructures"(招待講演)

3rd International Workshop on Polymer/ Metal Nanocomposites、2007 年 10 月

2. 赤松謙祐

「磁性ナノ粒子を機能性ユニットとしたナノ構造材料の創製」(依頼講演)

日本材料学会第31回材料講習会「ナノ材料最前線」、2008年11月

3. 赤松謙祐

「無機・有機ハイブリッド粒子の合成とナノ構造制御」(依頼講演)

表面科学技術研究会 2010、2010 年 1 月

4. 赤松謙祐

「金属ナノ粒子分散複合体の精密合成と機能」(依頼講演)

日本化学会第90春季年会特別企画、2010年3月

[学会口頭発表]

1. 赤松謙祐、足立智史、縄舟秀美、冨田知志

「磁性金属ナノ粒子分散高分子微粒子の作製と微細構造制御」

日本化学会第87春季年会、2007年3月

2. 鶴岡孝章、足立智史、赤松謙祐、縄舟秀美、冨田知志

「Ni ナノ粒子分散高分子微粒子の作製と微細構造制御」

第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月

3. 赤松謙祐、嶋田恵、青方友哉、鶴岡孝章、縄舟秀美、藤井秀司

「pH応答性マイクロゲル表面における金ナノ粒子形成とサイズ制御」

日本化学会第88春季年会、2008年3月

4. K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, and Syuji Fujii

"Controlling Surface Plasmon Absorption of pH-responsive Microgels with Size-Controlled Gold Nanoparticles"

XXII nd IUPAC Symposium on photochemistry、2008 年 7 月

5. K. Akamatsu, S, Adachi, T. Tsuruoka, S. Ikeda, H. Nawafune, S. Tomita

"Formation and Size Control of Magnetic Nanoparticles in Polymeric Matrix"

2009 MRS Fall Meeting、2008 年 12 月

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. 冨田知志、赤松謙祐、八代晴彦、三俣千春

「強磁性金属ナノコンポジットを用いた左手系メタマテリアル」

応用物理、6, 523, 2009

研究課題別評価書

1. 研究課題名

SWNT 量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加エプロセス基礎技術の開発

2. 氏名

斎藤 毅

3. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は優れた力学的・電気的・光学的特性と化学的安定性 を併せ持つことから、ナノテクノロジーにおける中核素材として、エレクトロニクスやバイオを はじめとした幅広い分野での産業応用が期待される。そのため、1991年に飯島らによって発 見されて以来、実験室レベルの研究は極めて活発に行われてきた。しかし、一方で現在でも SWNTの高効率・低コストな大量合成法の基盤は構築されておらず、さらに SWNTの応用に は不可欠と思えるチューブ直径の広範囲で精密な制御が可能な合成技術も確立していない。 加えて、SWNTの実用化研究において極めて重要な成膜や紡糸といった材料加工技術に関 して、これまで検討が進められてきた SWNT分散液を用いたウエットプロセスでは、SWNTの 高い自己凝集性や用いられる溶媒や界面活性剤等の影響がはしばしば深刻な問題となって いた。これらの理由によって、SWNTの産業応用を加速することができないのが現状であると いえる。

そこで本研究では SWNT の応用開発に必要な研究要素として次の3要素を提案した。すなわち、①量産技術、②直径制御合成法、③加エプロセス技術である。本研究のねらいは、<u>これら3つの要素に関して研究開発を行うことによって有効な解決策を見出し、SWNT の産業応用展開へと繋がるようなシーズを導き出すこと</u>にある。それぞれの項目における具体的な研究のねらいを下記に示す。

①量産技術: SWNT の量産化技術に関して、化学気相成長(CVD)法は量産に最も適し た方法であり、実験室レベルの研究で現在用いられているSWNTのほとんどが CVD 法でつく られているといっても過言ではないだろう。CVD 法には大きく分けて、基板(または担体)に担 持した触媒から成長させる基板法と、基板を用いずに流動する気相中の超微粒子触媒から 成長させる流動気相法がある。スーパーグロース法やアルコール CVD 法に代表される基板 法は、生成物純度が高いという長所があり、実験室レベルで用いる程度の量の合成では優 れているが、スケールアップが困難であり、触媒や基板を含めたコストも一般的に高いという 欠点がある。一方、HiPco 法に代表される流動気相法は、連続プロセスを構築しやすいため 量産性が高く低コストであるが、生成物に不純物として触媒が多く含まれてしまうという欠点 があった。これらの欠点は従来の流動気相法における反応効率が低いことに起因する。そこ で本研究では流動気相法 CVD の一種である直噴熱分解合成(DIPS)法(Direct Injection Pyrolytic Synthesis method)における反応メカニズム解明を目指した。このような検討は反 応効率の向上と生成物 SWNT の高純度化のために極めて重要な情報となる。

②直径制御合成法: SWNT の材料としての特徴は直径によって適する応用分野が異なっ ているという点である。特に、半導体性 SWNT では直径が小さいほどバンドギャップは広がり、 そのため SWNT の光学物性や半導体特性を利用した応用では少なくとも直径 2nm 以下で、 且つある程度直径分布の狭い SWNT を使用する必要がある。このように一般に SWNT の応 用研究において直径が及ぼす影響は大きいため、SWNT の合成技術においても量産性だけ ではなく直径や直径分布の均一な精密合成が求められている。これまでの研究では基板法 CVD において触媒となる超微粒子の直径を制御することによる SWNT 直径のコントロールが 報告されているものの、流動気相法 CVD においては直径の制御が実現されていなかった。 そこで本研究では DIPS 法における全く新しい直径分布を含む精密な**直径制御合成技術の** 開発を目指した。

③加エプロセス技術:本研究では、DIPS 法によって得られる SWNT を高品質の超薄膜や シート等に加工する技術を開発するとともに、産業応用への実現性が高いと考えられる用途 開発のための基盤研究を行うことを目指した。シート状 SWNT に関しては SWNT を電子メディ エータとして利用した長距離電子伝達系の研究開発を行い、光学的な手法を用いて反応速 度論的な考察から電子移動反応の詳細な検討などを試みた。また SWNT 超薄膜に関しては 従来のウエットプロセスではない全く新規なドライプロセスによる SWNT 成膜法および成膜装 置の開発を行い、得られた SWNT 超薄膜に関して②の直径制御合成技術を組み合わせなが らモホロジー・電気特性・光学特性の基礎的評価を行い、透明電極や薄膜トランジスタなどフ レキシブルエレクトロニクスへ応用の可能性を探索した。

4. 研究成果

(1)SWNTのCVD合成における反応メカニズム解析

SWNT の CVD 合成における成長(反応)メカニズムは、無機半導体ナノワイヤの成長機構 として提案されている「気相一液相一固相(vapor-liquid-solid: VLS)成長モデル」を用いてよ く議論されているが、しかしながら一方でこれを化学反応としてとらえたメカニズム解析、つま り気相での熱分解反応等の化学反応そのものやその反応速度論に関しては全く議論されて おらず、その意味で CVD 合成の化学的な側面は明らかにされていない。本研究では様々な 官能基を有する芳香族系炭化水素を炭素源として用いて SWNT の CVD 合成を行い、得られ た SWNT の反応収率や光学物性に関して考察を行った。具体的に用いた原料分子としては、 sp3 性の官能基を有するトルエン、p-キシレン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、sp2 性 の官能基を有するスチレン、アリールベンゼン、1.4-ジビニルベンゼン、sp 性の官能基を有す るフェニルアセチレン、3-フェニル-1-プロパインをそれぞれ用いた。化学反応が複雑になる のをできるだけ避けるために極めて炭素濃度の希薄な反応条件を用いた。得られた SWNT 収率を図1に示す。



Used hydrocarbons as feedstocks

図1. 生成収量と熱重量分析結果から見積もられた炭素収率。黒及びグレーの棒グラフは それぞれ第2炭素源であるエチレン導入前後の結果を示す。

驚くべきことに極めて高い反応温度(1200℃)にもかかわらず、わずかな分子構造の違いによって収率は著しく異なることが明らかとなった。この原因について解明するために、 SWNT が得られた n-プロピルベンゼン、スチレン、アリールベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン の4種の原料分子それぞれに関する熱分解反応について考察を進めた。下記にまず sp2性の官能基を有する原料分子の主要な熱分解反応スキームを示す。

スチレン: $C_6H_5CHCH_2 \rightarrow C_6H_5 + C_2H_3$ (R1)

アリールベンゼン: C₆H₅CH₂CHCH₂ → C₆H₅CH₂ + C₂H₃ (R2)

1,4-ジビニルベンゼン: CH₂CHC₆H₄CHCH₂ → CH₂CHC₆H₄ + C₂H₃ (R3) こうして主な熱分解反応を見てみると、全ての熱分解反応においてビニルラジカルが共通に 発生することが示唆される。一方、sp3性の官能基を有する原料分子の中で唯一 SWNT が得 られたプロピルベンゼンの熱分解反応スキームは以下のようになる。

プロピルベンゼン: C₆H₅CH₂CH₂CH₃ → C₆H₅CH₂ + CH₂CH₃ (R4)

$$CH_3CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H \tag{R5}$$

プロピルベンゼンでは R4 においてエチルラジカルを生じた後、R5 によってより安定なエチレンへと分解すると考えられる。これらの分解反応と図1を見比べてみると、sp2 性の官能基を有する原料を用いた場合や、sp2 性の官能基を有していなくても*n*-プロピルベンゼンのように分解反応の過程で sp2 性の C2種、すなわちエチレンもしくはビニルラジカルが発生する場合には SWNT が効率的に生成していることが明らかとなった。従ってこのことから sp2 性の C2 種が SWNT を生成する炭素前駆体として最も有効に働いていることが示唆される。

このようにして予測されたエチレンもしくはビニルラジカルの炭素前駆体としての著しい有 効性に関してさらに確かめるために、上記の反応条件に追加する形で極めて少量のエチレ ン(5ccm)を導入することによって反応収率がどのように変化するかを検討した。結果を図1 にあわせて示した。全く収量が得られなかった sp3 性の官能基を有する原料分子において大 幅に収率の向上が見られたのに対して、スチレン以外の sp2 性官能基を有する原料分子に 関しては収率の減少が見られた。また、全く収量が得られていなかった sp 性官能基を有する 原料分子に関してはエチレン導入後も収量は得られなかった。sp3 性の官能基を有する原料 分子の結果はエチレンもしくはビニルラジカルの炭素前駆体としての有効性を強く裏付けて いる。また一方で、sp2 性官能基を有する原料分子の結果からは、上記の化学種や sp 性の 官能基から発生すると予想されるエチニルラジカル等が過剰に発生することが効率的な SWNT 成長を阻害する原因となることを示している。この成長阻害のメカニズムとしてはこれ らの炭素前駆体が過剰に触媒に取り込まれると、触媒表面を被毒するような形で不活性化し てしまうことが考えられる。

以上の実験や熱分解反応解析の結果から、SWNT の CVD 合成においてはこれまで詳しく 検討されてこなかった炭素源の化学反応や原料分子の構造そのものが強い影響を与えるこ とが明らかとなり、エチレンやビニルラジカルなどの sp2-C2 種が最も効率的な炭素前駆体で あることが示された。このことは、これまで重視されてきた触媒微粒子だけでなく、sp2-C2 種 の反応領域での濃度を制御することが SWNTの反応収率の向上や量産化において鍵を握る ことを示唆している。

(2) 超精密直径制御合成技術開発

SWNT を各分子ごとに詳しく見てみると多様な分子構造をしており、その構造ごとに特性が 異なる。とりわけ直径は SWNT の材料特性への影響も深刻となるため、合成段階での精密 制御が強く求められている。そこで我々は結晶性の高い SWNT を直径制御合成できる新規 な画期的技術として改良直噴熱分解合成(enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis: eDIPS)法を開発した(下図)。まず本研究で考えた直径制御の方法に関して以下に示す。



図2. eDIPS 法における直径制御のメカニズム概略図

我々が従来行ってきた直噴熱分解合成(DIPS)法では触媒を含む原料液をスプレーし反応器内で触媒微粒子が形成され、それと同時に原料液の溶媒であるトルエンなどの炭化水素が分解して触媒と化学反応しSWNTが成長する。同じCVDでも基板成長法ではSWNTの直径制御は触媒微粒子の粒子径で制御できることが知られているが、我々はさきがけ研究を始める前に流動気相法においては原料段階で触媒微粒子径を制御してもSWNT 直径を制御できないことを報告していた。この原因については未だ不明であるが、小さい触媒から大きいものまでどの粒子径でもほぼ同じような直径のSWNTが成長していた結果から考えると、触媒は急速な温度変化で微細化し最凝集している、つまり反応器内部で触媒の粒子径が図2に示すように動的に変化していることが示唆された。そこで、本研究ではDIPS法などの流動気相法におけるSWNT 直径制御に関する以下の仮説を立てた。すなわち、より分解の容易なエチレンのような炭化水素を第2の炭素源として同時に導入すれば触媒粒径のまだ小さい段階である反応器上方においてSWNTが成長を開始し、結果として直径の細いSWNTが生成するのではないかということである。我々はこの仮説の元に熱分解特性の異なる2種類の炭素源をそれぞれ独立に制御して反応器に導入することが可能な eDIPS 法というシステムを開発した。このシステムの模式図と実際の反応器の概観を図3に示す。



図3. eDIPS 法のシステム概略図および反応器概観

eDIPS 法を用いてエチレンの流量を変化させたときに生成する SWNT の直径を検討するため透過電子顕微鏡観察およびコール酸ナトリウム1wt%重水溶液に分散させた分散液の光

吸収特性を検討した(図 4)。その結果、上記の仮説で予想した通りエチレン流量を増加させることによって容易に SWNT 直径を減少させる方向に徐々にシフトできることが確認された。



図4. 透過電子顕微鏡観察(左)および光吸収特性(右)による SWNT 直径のエチレン流量 依存性。それぞれの結果をまとめた表を中央に示す。

この SWNT の光吸収特性による評価に関連して、本さきがけ研究では反応器の稼働中に その場で簡易的に SWNT 直径をモニタするための装置や反応器内部の光吸収を利用したモ ニタリングシステム、生成した SWNT を直接基板上に成膜する装置等の下図 5 に示す各種装 置を開発し、簡易直径モニタ装置と SWNT 直接成膜装置に関してはその動作を確認した。直 接成膜された SWNT の特性等に関しては下記(3)に後述する。



図5. 簡易直径モニタ装置(A)、反応器内部モニタリングシステム(B)、SWNT 直接成膜装置(A および B)の構想図と実際に作製した装置概観(C および D)

図4で示したよりもさらにエチレン流量を増加させた場合に得られるSWNTの直径やカイラ リティに関する検討を行うため、近赤外領域での蛍光分光法マッピング測定を行った結果を 図6に示す。エチレン流量を増加させるに従い、直径の減少を示す結果が観測されたととも に、エチレン流量を200ccmまで増加させることによってカイラリティの分布も大幅に狭まり、 最終的に主に(7,5)のSWNTが優位的に合成されることが示唆された。このような結果は SWNTの実用化に向けて今後さらに求められてくるであろうカイラリティ制御合成などの精密 な合成技術を開発するために、極めて重要な知見であると考えられる。



図6. 近赤外蛍光分光法マッピング測定によって得られた、エチレン流量の増加が及ぼす カイラリティ分布の変化。

上記のようにして得られた比較的細い SWNT に関して紫外可視近赤外光吸収スペクトルを 測定した結果を図7ABに示す。図7Aで半導体 SWNT の S₁₁ バンドの吸収ピークが主に 1eV 以上に観測されることから、蛍光マッピング測定結果と同様に SWNT の直径が 1nm以下であ ることを示している。一方高エネルギー側の光吸収を示す図7Bにはブロードな吸収の中に 比較的シャープな吸収ピークが重なって観測されており、おそらくこの鋭いピークは副生成物 である多環芳香族炭化水素 (PAH) 由来であると考えられる。そこでこの極細 SWNT 合成にお いて顕著である副反応を抑制するために、触媒液濃度や反応温度など様々なパラメータに ついてそれぞれ最適化を行った。



図7. 従来の eDIPS 法で合成した細い SWNT の光吸収スペクトル(低エネルギー側 A と高 エネルギー側 B)、および光吸収スペクトルの反応温度依存性 C。

極細 SWNT 合成のための反応条件最適化の一例として反応温度の最適化の結果を図7C に示す。反応温度が1075℃の時に光吸収スペクトルで観測されるPAH 由来の鋭い一連のピ ークが、1000℃前後においては観測されなくなり、さらに900℃以下に下げると半導体SWNT のS₁₁バンドの吸収ピークの形状が変化しはじめ、やや太いSWNT が合成されはじめるととも に収量が減少することが観測された。このことは現在のeDIPSシステムでは900℃以上で効 果的にSWNT の合成が可能であり、極細SWNT 合成時の副反応を抑制するために適した反 応温度は1000℃程度であることが示された。最適条件で得られたSWNT の光吸収特性とそ の解析によって得られた半導体型・金属型両方のカイラリティ分布を図8に示す。おおむね直 径は1nm 以下に分布しており、S₁₁とS₂₂の比(1.15)はこれまで報告されている値(1.2)とほぼ 一致した。また、光吸収強度からみた半導体型と金属型の比はランダムな成長を仮定した場 合(M/S = 0.5)と比較して半導体型の方が多いことが示された。



図8. 極細 SWNT の光吸収特性(A、B)およびそれらの解析によって得られた半導体型 (赤)および金属型(青)のカイラリティ分布と蛍光分光法マッピング測定結果から得られた半 導体型のカイラリティ分布(格子模様)。

(3)SWNT 直接成膜技術開発

(3)-1 SWNT 超薄膜の透明電極への応用

SWNT 薄膜は従来技術では界面活性剤等により SWNT を分散させた分散液を塗布することで作製されてきたが、分散液の塗布膜は界面活性剤の残留等の影響により膜の導電性が低下することが問題であった。そこで本さきがけ研究では SWNT 加エプロセスの基礎技術として、上記 eDIPS 法で合成される SWNT を合成後直接に薄膜化するために図5D に示すような溶媒や界面活性剤による分散プロセスの不要な直接成膜装置を開発した。

この装置を用いて、石英基板上にSWNT薄膜を成膜し、それらについて光学的特性および 電気的特性の評価を行った。結果を図9に示す。



図9. SWNT 薄膜の透過スペクトルおよびシート抵抗(平均直径は青:1.4nm、赤:1.3nm)

図9の透過スペクトルには SWNT に特徴的な 1 次元 van Hove 特異点に起因する電子状 態密度の発散間に生じる光学遷移(S₁₁、S₂₂、M₁₁)が明瞭に観測された。また、微細構造も観 測されたことから分散性も良好であることが示唆された。この光吸収スペクトルの結果から透 過率を得ることができ、成膜時間などの条件を制御することによって様々な透過率の SWNT 薄膜を作製した。シート抵抗を4 探針法で測定した結果を 550nm における透過率に対してプ ロットしたものを同じく図9に示した。なお、ここに導出した透過率は石英基板を含まない SWNT 薄膜のみのものである。この結果から、透過率 90%以下で約 1kΩ/sq 以下、透過率 85%程度で 500Ω/sq 程度の薄膜が得られていることが示された。また、SWNT の直径をわず かに 0.1nm ほど小さくしただけでもシート抵抗が下がる傾向も観測された。

さらにこの直接成膜装置を用いてフレキシブル基板であるポリエチレンテレフタレート (PET)フィルム上に上に SWNTを直接成膜することに成功した。得られた PET 上の SWNT 薄 膜に関して、電子顕微鏡観察、可視光透過率とシート抵抗測定を行った結果を図 10 に示す。



図10. PET 上に成膜した SWNT(左)と可視光透過率およびシート抵抗測定結果(右)。

SWNT は石英基板上と同様に均一に PET 上に成膜され、85~95%程度の高い透過率を 示した。さらに、eDIPS 法によって直径の異なる 3 種類の SWNT を成膜したところ、直径 1.4 nm において最も導電性が高いことが示された。また、膜を曲げる前後で導電性が変わらな いことも示され、成膜された SWNT がフレキシブルタッチパネル用途に十分な特性を有するこ とが示された。透過率とシート抵抗の相関についてパーコレーション理論から導出される式で 解析したところ透過率 90%程度がパーコレーション閾値であることが示唆された。

(3)-2 SWNT 薄膜の長距離電子伝達系への応用

本さきがけ研究で開発した eDIPS 法で合成した SWNT は as-prepared の状態でスポンジ 状であり、これをテフロン等に挟んだ状態で有機溶媒を含浸させることによって極めて容易に 高純度の SWNT シート(膜厚~10 µm)を作製することができる。本研究ではこの SWNT シー トの用途として高エネルギー原子ビームにおけるストリッピングフォイルなど様々な探索を行 った結果、シートを電子メディエータとして用いた長距離電子伝達系が構築可能であることを 見出した。本研究で作製した長距離電子伝達系の具体的なシステムの図と写真を図11に示 す。シート状にした SWNT を、図11に示すようなフローセルを含む反応システムに組み込み、 ドナーとしてジチオナイト、アクセプターとしてシトクロム c を用いた。それぞれの酸化還元電 位を併せて図11に示す。ジチオナイトから SWNT シートに供与された電子はシート内の様々 な SWNT の電子状態を伝達し、最終的にシトクロム c の還元反応を引き起こすことを目指し た。



図11. SWNT シートを用いた長距離電子伝達系のフローリアクションセル(A、B、C、D)。

右はそれぞれの酸化還元電位。

それぞれの濃度を変化させ、シトクロム cの光吸収スペクトルにおける特徴的なピークをモ ニターすることによって電子移動反応の速度論的な検討を行った結果、SWNT シートを介した これまでにないほど長距離の電子移動反応が確認された。結果を図12および図13に示す。 電子移動反応の見かけ上の反応速度はジチオナイトの濃度に著しく影響を受けるのに対し て、シトクロム c 濃度についてはほとんど影響を受けないことが明らかになった。また、チャネ ルの長さが長くなるに従って著しく反応速度が遅くなることもわかった。



図12. フローセル実験前(青)後(赤)におけるシトクロム c の光吸収スペクトル(A)と、 Fe²⁺-および Fe³⁺-cyt cの特性吸収強度の時間依存性(B)。



図13. 反応速度のジチオナイト濃度(A)、シトクロム c 濃度(B)、チャネル長(C)に関する 依存性。

5. 自己評価

当初の目標としては、極めて解決困難な様々な技術的理由からなかなか実用化の進んで いない SWNT に関して、本研究で掲げた①量産技術、②直径制御合成法、③加エプロセス 技術という3つの要素技術開発を行うことによってそれらの問題に対して有効な解決策を見 出し、SWNT の産業応用展開へと繋がるようなシーズを導き出すことであり、その意味では本 研究においてそれぞれの課題で極めて著しい進展があり、SWNT 産業応用のためのいくつ かのシーズを得られたと考えている。

特に本研究によって開発された直径が制御された高結晶性の SWNT を量産的に製造でき るプロセスである eDIPS 法は、SWNT が発見され注目を集めた当時からこれまでに予言され てきた数々の極限的な特性を有する SWNT でしか成し得ないであろう応用分野に研究を発 展させられる、今後の SWNT 研究開発の基盤となる画期的な技術として位置づけられる。さ らにこれまでにない全く新規な発想の SWNT 加工プロセス技術である直接成膜技術は上記 応用分野におけるアプリケーション開発を切り開く突破口となることが十分に期待される。

6. 研究総括の見解

CNT 合成法の長所を併せ持つ改良直噴熱分解合成法(eDIPS 法)において、量産化技術 の鍵となる反応効率や高純度化に結びつく反応メカニズムの解明を進め、SP2-C2 種が最も 効率的な炭素前駆体であることを見出した。また直径制御技術として、分解が容易なエチレ ンを第 2 炭素源として利用することで、1nm 以下の直径をもつカイラリティーがほぼ揃った半 導体 SWNTを精密に合成可能とするなど、半導体性 SWNT の応用展開に極めて有益な合成 技術を確立できたことは大いに評価できる。さらに産業界へのインパクトも大きく、SWNT でし か成し得ない応用分野へ貢献できうる画期的な技術として位置づけられる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

- ①論文
 - T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, "Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis", J. Nanosci. Nanotech., 8 (2008) 6153-6157.
 - T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, and S. Iijima, "Long-range electron transfer throught a single-wall carbon nanotube Sheet", Adv. Mat., 20(2008)2475-2479.
 - T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, and S. Iijima, "A novel method for characterizing the diameter of single-wall carbon nanotubes by optical absorption spectroscopy", Appl. Phys. Express, 2 (2009) 095006.
 - 4. B. Shukla, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, "An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs", Chem. Commun., (2009) 3422–3424.
 - 5. I. Yamane, M. Hagiwara, and T. Saito, "Effective thickness distribution of carbon nanotube foils", KEK Report, 2007–5 (2008).
- ②特許

研究期間累積件数:7件(国内5件、PCT2件)

 1. 発 明 者:山根 功、高木 昭、菅井 勲、入江 吉郎、斎藤 毅、大嶋 哲、湯村 守雄、 飯島 澄男

発明の名称:荷電変換薄膜および粒子加速器

- 出 願 人:高エネルギー加速器研究機構、産業技術総合研究所
- 出 願 日:2007/09/27(国内出願)
- 2. 発 明 者:斎藤毅、大嶋哲、湯村守雄
 - 発明の名称:単層カーボンナノチューブ、該単層カーボンナノチューブを含む炭素繊維 集合体並びにそれらの製造方法
 - 出 願 人: 産業技術総合研究所
 - 出 願 日:2007/04/24(PCT 出願)
- ③受賞
 - 1. フラーレン・ナノチューブ学会 第3回飯島賞, 「e-DIPS法で合成した単層カーボンナノ チューブを用いた高強度繊維の紡糸」,斎藤 毅, 2007.2.14.
- ④学会発表

[招待(依頼)講演]

- "Technology to Produce Ultra-high Quality Single Walled Carbon Nanotubes -Direct Injection Pyrolytic Synthesis (DIPS) Method -", <u>斎藤 毅</u>, 大嶋 哲, 湯村守 雄, 飯島澄男, The 5th International Symposium on Nanotechnology, Tokyo (Japan), 2007.2.20.(依頼講演)
- 2. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis, 斎藤 毅、大嶋 哲、岡崎俊也、湯村守雄、飯島澄男, The Third NASA-Rice University Workshop on Nucleation and Growth Mechanism of Single Wall Carbon Nanotubes, アメリカ(テキサス州)、2007/04/16.(招待講演)

- 3. 直噴熱分解法による単層カーボンナノチューブの直径制御合成,斎藤毅,化学工学 会反応工学部会 CVD 反応分科会カーボンナノチューブミニシンポジウム,京都、 2007/12/17.(招待講演)
- 4. 単層カーボンナノチューブの選択的直径制御合成, 斎藤毅, 筆頭・登壇, 第68回応用 物理学会秋季学術講演会, 北海道、2007/9/4. (依頼講演)
- 5. Selective Diameter-Control of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Gas-Phase Synthesis, 斎藤 毅, 筆頭·登壇, The Second international symposium for young organic chemists, 茨城県、2009/03/05(招待講演)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. K. Matsuura, T. Saito, T. Okazaki, S. Ohshima, M. Yumura and S. Iijima, "Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions", Chemical Physics Letters, 429 (2006) 497–502.

1. 研究課題名

金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明

2. 氏名

内藤 泰久

3. 研究のねらい

我々は、シリコン基板上に作製した 10nm 程度の微小間隙を有する金属電極(以下ナノギャ ップ電極)に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイッチ効果(以下ナノギャップスイッチ(NGS) 効果)を示すことを見出した。この抵抗変化は不揮発な変化を示し、将来的にメモリやストレ ージ装置への応用が期待できる。この NGS 効果による抵抗の伝導メカニズムはトンネル抵 抗であることは予備実験で判明していたが、どの部分が変化してトンネル抵抗が変化してい るか、またその動作を担う原因は何かわかっていなかった。本研究では、この金属ナノギャッ プ電極を用いた抵抗スイッチ効果のメカニズム解明に関する研究を行う。

4. 研究成果

4-1 はじめに

金属ナノギャップ電極を用い た抵抗スイッチ効果について 図 1 右図に典型的なギャップ 長約 10nm のナノギャップ電極 の FESEM 像を示す。この様な ナノギャップ電極構造は、傾斜 蒸着法や電界破断法を適応す ることによって作製した。このナ ノギャップ電極に外部電圧を印 加すると、図 1 左図に示すよう に、抵抗を非常に大きな抵抗



図1 ギャップ長10nm以下のナノギャップ電極のSEM像(左)及びその電 極のトンネル抵抗変化の繰り返し測定(右)10⁶程度の抵抗比を再現性良 く繰り返している。

比を持って可逆的に変化させることができる。この抵抗変化は、これまでの研究によりトンネ ル抵抗の変化を反映しているものと判明していた。しかし、実際にナノギャップ電極のどの部 分が変化しているのか、またその変化を担う要因は何か明らかになっていなかった。本研究 では、この金属ナノギャップ電極を用いた抵抗スイッチ効果のメカニズム解明に関する研究 を行った。

4-2 動作箇所の探索

図2にナノギャップ電極の模式図と抵抗ス イッチ効果に影響を与えると考えられる箇 所を示す。具体的に、①絶縁体基板の依存 性、②有機レジスト剤の残滓・接着層の影 響、③ナノギャップ電極の作り方の影響、④ 電極部の材質の影響などをそれぞれ探索 した。①に関しては、数種類の絶縁体基板 上にナノギャップ電極を作製したもので、あ まり電気特性が変化しなかった上、エッチン





グでナノギャップ部直下の絶縁膜を除去したものでも動作に変化がなかったため、影響はあ まりないと考えられる。次に②に関しては、通常ナノギャップ電極作製のために光露光もしく は電子ビーム露光を用いているため、リフトオフ時に残存した有機物の影響がある可能性が ある。また、金属層はクロムもしくはチタンなどの接着層を持っているためその効果も検討した。幸い我々の用いている作製手法では、上記のような露光プロセスを使わずにオールドラ イプロセスでもナノギャップ電極作製が可能であり、有機レジストおよび接着層フリーのナノ ギャップ電極を作ることができる。この試料を用いて抵抗スイッチ効果を検討したところ、通常 のナノギャップ電極とほぼ電気特性が変化することはなく、そのため②の影響も少ないと考 えられる。③に関しては、傾斜蒸着だけでなく電子ビーム露光を使って直接作製したもの、過 電流印加でナノギャップを作製した試料に関しても同様の電気特性を示すため③の影響もな いものと考えられる。しかし④に関しては、電極部の構成材質を変化させるとそれに伴って抵 抗スイッチ効果の動作電圧が変化するため、④の金属電極部が動作箇所であることがわか った。特にナノギャップ電極を図 3 のように走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針-基板間と 見立てIVカーブを測定したところ、NGS効果を示すナノギャップ電極に特有な負性微分抵抗

効果をはっきりと確認でき、本NGS 効果は金属部で構造変化を引き起 こしていることが明らかになった。ま た、金属部の材料依存性を広い範 囲で探索した結果、電極の材質がシ リコンやカーボンナノチューブであっ ても動作することを確認し、本現象 が非常に広い材料選択性を有して いることがわかった。



4-3 NGS効果の動作メカニズム

次に、NGS効果の動作メカニズムについて前項で得た知見を基にして考察を行った。特に 抵抗変化が発生する閾値に着目し、低抵抗への変化①高抵抗への変化②それぞれの抵抗 変化について考察を行った。

①高抵抗から低抵抗への変化について

図4左図の挿入グラフの通り、高抵抗状態の電極に印加する電圧を高くしていくと、素子の 抵抗が大きく変化する閾値電圧(VTH)が現れる。この電圧より低電圧領域ではギャップ長が 一定の状態のトンネル抵抗である考えられ、この閾値点で大きくギャップ長が変化しているも のと考えられる。この閾値は電圧を挿印する前の抵抗値と相関があり、図4左図のように抵 抗の対数成分と比例関係にある。この結果は、閾値電圧は印加電界に依存する効果を反映 しているものと考えられる。ここで算出される閾値電圧(0.16V/Å)は、STM で過去に報告され ている金表面上の金原子が物質移動を始める閾値(0.2-0.4V/Å)と概ね一致し、ほぼ同様の 現象を反映してい

るものと考えられる。 すなわち STM での 系と同様に、金原 子が静電引力で物 質移動することで ギャップものと考え られる。(図 4 右図 参照)



②低抵抗から高抵抗への変化について



図5 高抵抗状態へ変化するときのIVカーブの電極面積依存性(左)及びモデル図(右)

きく変化し始める電圧は概ね一致し、電流の絶対値のみが変化しているものと考えられる。 ここで、Ⅳ カーブの低電圧領域から電極面積をフィッティングにより算出すると、この電極面 積と閾値での電流の相関をとると、図 5 左図の挿入図のように電流と電極面積が比例関係 になることがわかる。この結果は、低抵抗から高抵抗への変化点は、エネルギー密度もしく は電流密度に対して閾値を有していると考えられる。ここでそれぞれの影響下で物質移動の 可能性を考えると、熱的な効果もしくは電流密度に依存する効果の二つが予想できる。ここ で、閾値での温度上昇を構造も考慮して見積もると、高々20~30K でしかないことがわかった。 この結果は、素子全体を過熱したときに抵抗変化が発生する温度(600K 以上)よりかなり低い

温度であり、熱的な効果はメカニズムとして考えにくい。 次に閾値での電流密度は、約 1.3×10¹²A/m²と算出で きる。この値は室温でエレクトウインドフォースが発生す る電流密度 0.7~3.1×10¹²A/m²(文献値)に近く、熱的な 効果よりもこのエレクトロウインドフォースによる物質移 動が支配的であろうと考えられる(図 5 右図参照)。

この様に、物質移動の変化は上述のような効果によ って発生していると考えられるが、実際には図 6 のよう に、これらの引力・斥力が同時に働き、抵抗変化は印 加電圧値での 2 力のつりあった位置の抵抗を反映して いるものと考えられる。



図6 NGS効果時の動作モデル

4-4 メカニズム解明による応用研究

前項の研究により、引力・斥力を引き起こすキーパラメータが明らかとなった。これをいかし、 本 NGS 効果を応用する上で問題となっていた封止効果について検討を行った。これまで NGS 効果は電極材質が金の場合、真空中もしくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で動 作を確認してきた。しかし一方で、酸素中や大気中ではスイッチ効果を確認できなかった。こ こでメカニズム解明での結果を生かして後者の考察をしたところ、2 カのうち斥力の成分が大 きくなり動作できなくなったことが明らかとなった。そこで、斥力成分を抑制すると、酸素中や 大気中でもNGS効果を確認すことができた。この結果は、これまで複雑な封止構造が必要だ と思われていた NGS 効果にとって、応用にむけ非常に有益な情報ある。この他にも、NGS 効 果の安定動作や動作電力の大幅な削減などに対して貢献しており、本研究成果は今後 NGS 効果を実用化する上で重要な知見となった。5.自己評価

本研究目標はメカニズムの解明であり、最終的動作にかかわるキーパラメータを見出すこと ができた。また、動作箇所の探索で NGS 効果が非常に広い材料依存性を有していることが 判明し、メカニズム解明の知見を応用した次の研究などへもつながりをみせており、本現象 を実用化する上で非常に有益な知見になったと考えている。

5. 自己評価

本研究目標はメカニズムの解明であり、最終的動作にかかわるキーパラメータを見出すことができた。また、動作箇所の探索でNGS効果が非常に広い材料依存性を有していることが 判明し、メカニズム解明の知見を応用した次の研究などへもつながりをみせており、本現象 を実用化する上で非常に有益な知見になったと考えている。

6. 研究総括の見解

微小間隙 10nm 程度を有するナノギャップ金属間に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイ ッチ効果[ナノギャップスイッチ NGS 効果]を示すことを見出し、メカニズム解明に係わる研究 を目指した。その結果、スイッチ効果としての低抵抗変化は、原子が電界によりイオン化し静 電引力で物資移動することでギャップが狭まっていること、また高抵抗変化は電流によるエレ クトロウインドフォースによる物質移動が支配的であることなど、トンネル抵抗を反映したキー パラメータを見出し、かつナノギャップスイッチ効果が非常に幅広い材料依存性を有している ことも確認したことで、メカニズム解明に向けた貢献は大きい。最終的に封止構造が不要なこ とも明らかしたことで、スイッチ効果に関する多くの知見が得られ、ナノギャップスイッチ NGS 効果を展開する上での有益な寄与を行った。さらなる発展を期待する。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. "Non-volatile Resistance Switching using Single-Wall Carbon Nanotube Encapsulating Fullerene Molecules." Y. Naitoh, K. Yanagi, H. Suga, M. Horikawa, T. Tanaka, H. Kataura, and T. Shimizu: *Appl. Phys. Express*, **2**, 035008-1-3 (2009)

2. "Non-Volatile Resistance Switching Using Silicon Nanogap Junction." Y. Naitoh, Y. Morita, M. Horikawa, H. Suga, and T. Shimizu: *Appl. Phys. Express*, 1, 103001-1-3 (2008)

3. "Influence of Substrate Structure on Resistance Switch using a Simple Metal Nanogap Junction."

Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., 47, 400-402 (2008)

4. "The Effect of Gas Molecules on Resistance Switch Employing a Gold Nanogap Junction." Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 01AH08-1-4 (2010)

5. "New Nonvolatile Memory Effect Showing Reproducible Large Resistance Ratio Employing Nano-gap Gold Junction." Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **997**, I04-08 (2007)

②特許

研究期間累積件数:2件(国内)

- 1. 発明者:内藤泰久、柳和宏、菅洋志、堀川昌代、片浦弘道、清水哲夫 発明の名称:"分子内包型カーボンナノチューブを用いた抵抗スイッチ素子"
 - 出 願 人:産業技術総合研究所
 - 出 願 日:平成 19 年 1 月 22 日
- 2. 発明者:内藤泰久、森田行則、堀川昌代、清水哲夫 発明の名称:"シリコンによる2端子不揮発性メモリ"
 - 出 願 人:産業技術総合研究所
 - 出 願 日:平成 19 年 6 月 12 日

③受賞

週刊ナノテク賞(第 5 回ナノ学会最優秀講演賞)受賞(平成 19 年 5 月 23 日)

④著書

[解説]

1. " ナノギャップ電 極を用いた新しい不 揮 発 性メモリの 開 発 "内 藤 泰 久,

ELECTROCHEMISTRY, 77, 890 (2009)

2."ナノギャップ電極を用いた新しい不揮発性メモリの開発"内藤泰久、清水哲夫、ナノ 学会会報, 6巻, 1号, 17 (2007)

3."ナノ効果を用いた素子の本格研究~ナノギャップスイッチ~ナノ空間で動く抵抗スイ ッチの素子研究開発~"内藤泰久, AIST-TODAY, 5月号(2008) 「出版物]

1."第 5 章-4「次世代超小型不揮発性メモリー開発における抵抗スイッチ」項"清水哲 夫、内藤泰久, 書籍「携帯電話 技術全集」, 2008 年

2."第6章「その他のメモリー最新技術」内「ナノギャップスイッチ」項"内藤泰久、清水哲夫、書籍「次世代半導体メモリーの最新技術」,2009年

3."ナノギャップスイッチの開発と応用"内藤泰久 会報「実環境計測・診断システム 協議会ニュース」、2006 年

⑤学会発表

国内 13件 海外 3件

[招待講演] 8件

1."金属ナノギャップ電極を用いた抵抗メモリ"、内藤泰久、電気学会「2端子メモリ素子の新展開」、2009 年 7 月 17 日

2."超稠密ナノギャップメモリ"内藤泰久、清水哲夫、応用物理学会シンポジウム、 2009 年 9 月 9 日

3. "ナノギャップ電極を用いた抵抗メモリ素子"内藤泰久、第29回マイクロ化学懇話会、 2009 年 11 月 18 日

4."ナノギャップ電極とその応用技術の開発"日本学術振興会「未踏・ナノデバイステクノロジー」第 151 委員会、2009 年 1 月 31 日

5."ナノギャップスイッチ効果を利用した新しい不揮発性メモリーの開発"社団法人電 子情報技術産業協会 ナノエレクトロニクス技術分科会、2008年01月22日

- 1. 研究課題名 生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン
- 2. 氏名

平塚祐一

3. 研究のねらい

生命は長い進化の過程で非常に多様な機能を作り上げてきた。その一つに、筋収縮、心筋 拍動、バクテリアの遊泳など生命活動に必須な「動き」に関わる機能がある。これらは、モータ 一蛋白質と呼ばれる大きさ数ナノメートルの蛋白質が集積してマイクロメーター(バクテリア)か らメーター(筋肉)サイズの運動装置を作り上げている。モーター蛋白質は水中に溶けた化学エ ネルギーを高効率で力学的な仕事に変換する分子機械で、従来の人エモーターにはない優 れた特徴を持つ。本研究では、この生体由来のモーターと半導体微細加工技術で作成した微 小構造を融合させたマイクロマシン(微小機械)の作成に挑戦してきた。ナノメーターの蛋白質 分子が駆動する微小機械は、従来の電気的に作動するモーターと比べより小型に、さらにエ ネルギーの面など質的にも異なり、物質工学、機械工学の分野に大きな変革をもたらすと期 待している。

4. 研究成果

キネシンは神経軸索から発見された大きさ数ナノメ ートルのモータータンパク質の一種で、微小管と呼ば れる直径 25 nm のチューブ状タンパク質をレールと し神経伝達物質を細胞内で運搬する(図1)。このキネ シンおよび微小管を生体外に単離し、エネルギー源で

あるATP(アデノシン3リン酸)を添加するとキネシン・ 微小管 を生体外に再構築することができる。本研究 では、この分子の動きをリソグラフィ技術で作製した

微小構造と連結し、モータータンパク質で駆動するマイクロマシン、特に微小回転モーターの 作製を試みた。

{戦略}:キネシン・微小管で駆動する回転モーターは次の3つの主要部品を組み合わせることで構築した(図2)。

1) 微小管運動方向を制御するマイクロトラック: キネ シンをガラス等の基板に結合させ、その上に微小管とAT Pを添加すると、微小管をガラス表面上で動かすことがで きる。しかし、その運動はランダムな方向になり有効な仕 事を取り出すことが困難であった。そこで微細加工技術を 利用しマイクロトラックを作製しマイクロパターンにより微 小管運動方向を一方向回転運動とする。

2) 微小管とローターを連結するリンカー分子: 微小管 を人工的に作製した材質と安定に結合し微小管の動きを 伝達させるためのリンカー分子を構築する。



微小管

連結分子

キネジ



図1. 微小管上を動くモーター蛋白質 模式図 3) マイクロローター: 回転モーターの回転部(ローター)をMEMS技術の応用により作製する。 一方向回転している微小管にこのローターを連結することで微小回転モーターを作製した。

次に各項目の詳細について説明する。

1) マイクロトラックの材質と形状の最適化

a. 我々は以前マイクロパターンを利用することで微小管の運動方向を制御可能なことを示 した。ガラス基板上にフォトレジスト(SAL601, Shipley社)で凹凸構造を作製し、レジストの付い ていないガラス面のみにキネシン分子を結合させることで微小管の運動をマイクロパターン内 に限定することに成功させた。しかしこの方法はキネシンのレジストまたガラスに対する選択的 な結合に再現性が低く問題があった。そこで、本研究ではレジスト材料および選択性を向上さ せるために添加する界面活性化剤を網羅的に試験し、キネシン微小管運動の運動方向制御 に最適な条件を探し出した。その結果、AZ5214E(クラリアント社)及びBrij-35の組み合わせで 選択性良くキネシン分子をマイクロパターンに結合させ、微小管の運動を制御できることを見 いだした。この方法はキネシンのみならず、BSA、GFPなど一般のタンパク質にも利用でき、 タンパク質の簡便なパターニング方法として利用できる可能性がある(図3A)。

b. 曲率半径が10 µm以下の小さい円形トラック上では、微小管の運動はトラックの外側の 円縁に沿って動く現象が観察された。これは、微小管の運動の直進性が高いためと予想され る。今回利用したフォトレジストは性質上オーバーハング構造を作りやすいことが知られており、 微小管はガラス面とレジストと隙間を運動している可能性があった。そのため、このままでは上 からローターをのせてもローターと微小管は接触できず。微小管の運動をローターに連結でき ないという問題があった。そこで微小管の運動を円の縁から離れるようなパターン形状を探索 した。その結果、一例として図3のような、円形トラックに凹部を付けたパターンが微小管の運 動をトラック中心に移動させるのに有効であることが分かった。



図 3. 微小管マイクロトラックの 最適化 パターン形状により微 小管運動 方向を制御した。A)マ イクロトラック 部のみにキネシ ン GFP を結合(緑)、 B)トラック 外円に沿った微小管の運 動を凹 部パターン付加によりトラック の中心に向かわせた(白線)

2) 微小管と人工物質のリンカー分子の開発:

微小管と人工材料を安定に繋ぐリンカー分子を開 ペレオーリンカー ハストレズ 売用 キュシン (TOON) オ 利用 オ

発した。リンカー分子として変異キネシン(T93N)を利用した。T93NはキネシンのATPのβJン酸 と結合するスレオニンをアスパラギンに置換した変異体で、ATPの結合を阻害するため、ATP 加水分解反応が進まず微小管と常に強く結合することが知られている。この変異キネシンを遺 伝子工学的に人工材料および微小管に結合できるように設計し(図4A)、フォトリソグラフィ法で 作製した微小構造に結合させた。この微小構造をキネシンにより運動中の微小管に付加させ ることで微小構造の輸送に成功した(図4B)。この運動は少なくとも数十分間安定で、移動距 離としてはサブミリメータにおよび本手法が微小管と人工物質を連結する方法として有効であ ることを示した。



図 4. 微小管と人工物質を繋ぐリンカー分子模式図(A), キネシ ン・微小管による微小 物体の輸送(B)

3)マイクロローターの作製:

マイクロローターは2種の形状を試作した。形状Aは図5のような直径30ミクロン、微小管が 運動するトラックの溝にちょうどはまる突起構造をもったマイクロローターを有機ポリマーである パリレンを用いて作製した。突起部の頂点のみにリンカー分子が結合するように、ローターの 作製プロセスを設計した(図5)。



図 5. マイクロローター パリレン 製マイクロローター(形状A)、ローター に はトラックの溝にはまる突起が付 けてある(A), 突起の先端部の みにリン カー蛋白質を結合(B)、ローターとトラックにドッキンク(C)

形状Bは、より単純な形状で、図6のような円柱ディスク型で、フォトレジストSU8を材料とし て作製した。リンカー分子はディスクの両面にコートした。このローター用のトラックとしては図6 のようなループ上のパターンを利用した。

形状Aはローターとトラックの摩擦を最小限にするためにローターと基板の接触面積を少な くしたタイプである。一方向回転運動している微小管のトラック上へマイクロマニュピレータを 使ってこれらのローターを持っていき、ローターをトラック内にドッキングさせた。当初、形状A の方が摩擦抵抗が少なく容易に回転すると思われたが、何度同じ実験を繰り返してもローター を回転させることができなかった。一方、ディスク型のローターでは、ローターをトラック上に乗 せるとローターの動きが観察され、多くの場合一方向の回転運動を始めた。これまで約10分 間安定に回転運動させることに成功させている。



図6. 世界初のモータータンパク質で回転する微小回転モーター(形状B)

回転を分析したところ、回転方向はすべてトラックの形状から決定される計画通りの回転方 向となり、逆向きは全く観察されなかった。また回転速度は0.3回転/分で、キネシン・微小管 の運動速度から予想される回転速度とほぼ一致した。このことからローターの回転による負荷 があまりないことが予想される。理論計算から見積もられる摩擦抵抗Tは、

$$\mathsf{T} = \frac{\pi \cdot \mu \cdot \omega \cdot R^4}{2h}$$

μ:水の粘性抵抗、ω:回転速度、R:ディスク半径、h:表面からの距離

ディスクが液体中で基板から50 nm離れた位置で回転すると仮定すると、負荷はT=1.3 x10⁻¹⁸N・mと予想される。一方、キネシンー分子が発生する力は6pNであることが報告されて おり、1分子が発生するトルクは6x10⁻¹⁷N・mでキネシンー分子ですら十分粘性抵抗に打ち勝 つことができることがわかる。実際には数千分子がローターの回転に働いていると予想される。 当初、摩擦抵抗を少なくするために凸構造のついた複雑な形状のローターを作製していたが、 ローターと表面の接触面積が少なくなると同時にローターと微小管の接触数の減るためうまく ローターが回転しなかったと予想される。ローターに作用する微小管の数が多い単純なディス ク型(形状B)の方が安定な回転には適していることが分かった。

まとめ

本研究ではモータータンパク質により駆動する微小回転モーターの作製に世界にさきがけて成功した。この微小モーターは溶液中に溶けたATPの化学エネルギーを力学的仕事に直接 変換する生体分子で駆動する世界初のモーターで、従来の静電、電磁モーターとは質的に異なりマイクロマシン分野の新展開となる。

5. 自己評価

本研究では、モータータンパク質で駆動するマイクロマシンの作製に挑戦してきた。当初の 計画では、マイクロマシンとして基本部品となる回転モーターを研究の早い段階で完成させ、 それを利用したマイクロポンプやマイクロロボットなどの応用技術に展開する予定であったが、 回転モーターの作製にほとんどの時間をとられてしまった。本研究を通し、マイクロロボット作 製のため基本技術である微小回転モーターに関し多くの知見を得ることができた。微小回転モ ーターを利用した、タンパク質を動力源としたマイクロトラクター等を開発したい。

6. 研究総括の見解

モーター蛋白質であるキネシン・微小管と半導体微細加工技術で作製した微小構造を連結 させた、生体分子モーターを動力源としたマイクロマシンを構成することに挑戦した。レジスト材 料と界面活性剤により、キネシン分子をマイクロパターンに結合させ微小管の運動を制御でき ること、凹部を設けた円形トラックが、微小菅運動をトラック中心に移動させるのに有効である ことを見出した。さらに微小管と人工材料を安定に繋ぐリンカー分子として、変異キネシンを利 用することで微小菅の動きを伝達させることに成功し、微小構造の輸送を実現させた。最終的 に10分間程度安定に回転する微小回転モーターを世界で初めて実現させたことで、当初目標 をクリアし、生体分子モーターを動力源としたマイクロマシン実用化への第一歩を踏んだ意義 は非常に大きく評価できる。

7. 主な論文等

- A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの
 - 主な論文等(原著論文)
 - Y. Hiratuska and S. Takeuchi, "Towards a Microrotary Motor Driven by Motor Proteins." *MEMS2007*, 695-698 (2007)
 - 2 著書

[総説·解説]

- 1. 平塚祐一「Topics/Review バクテリアが駆動する微小回転モーター」Bionics, 26, pp. 62-64, (2007)
- 2. 平塚祐一「マイコプラズマが駆動するマイクロマシン」日本マイコプラズマ学会雑誌, 34, pp 32-34 (2007)
- 3. 平塚祐一、「バイオハイブリッド型のマイクロマシンの開発」日本薬学会学会誌、128, 1623-1630 (2008)
- 平塚祐一、超分子サイエン(NTS 出版)、第4章バイオ超分子:第1節生態系に見る超 分子構造とナノバイオ応用:「モータータンパク質で駆動するマイクロマシン」 pp. 860-868 (2009)

③学会発表

[国際発表]

(招待講演)

- Y. Hiratsuka "A Microrotary motor powered by bacteria" 4th Annual Conference on FOUNDATIONS OF NANOSCIENCE: SELF-ASSEMBLED ARCHITECTDEVICES (FNANOO7), (April 20, 2007 Utah USA)
- (一般講演)
 - Y. Hiratsuka "Micro-rotary motor driven by bacteria", NT2008 pp. 31-32 (Oct 26, 2008 Ishikawa) Symposium Oral
 - 2. Y. Hiratsuka, M. Miyata, T. Tada, T.Q.P. Uyeda, "Micro-machine powered by Motor Proteins." Japan Nano 2007 (Feb, 17, 2007, Tokyo Big Sight) Poster
 - 3. M. Shimoike and Y. Hiratsuka "Toward a Bio-Display Optical device to mimic a fish melanophore cell system", NT2008 (Oct 26, 2008 Ishikawa) Poster

[国内招待講演]

- 1. NPO IMAGINE セミナー 世界と共に発展するための中核技術 II -美と技の創造物「バイ オモーターを利用した夢のデバイス」、平塚祐一(2008 年 4 月 18 日, 大阪)
- 2. 第 128 回日本薬学会年会、一般シンポジウム S16:若手研究者が生み出す新しい分析 科学-生体分子の補足と利用-「バイオハイブリッド型のマイクロマシンの開発」 平塚祐 - (2008 年 3 月 27 日、パシフィコ横浜)
- 3. 第34回日本マイコプラズマ学会年会、シンポジウム1:やわらかい・思考ではじめる・マ イコプラズマ、「マイコプラズマが駆動するマイクロマシン」、平塚祐一(2007 年 5 月 18 日 和歌山)
- 4. 産業技術総合研究所 関西センター研究講演会~医工連携の潮流と人材養成~「生体 モーターを原動力としたマイクロマシンの開発」、平塚祐一(2007年3月6日、千里ライフ サイエンスセンター)
- 5. 第82回日本細菌学会「細菌の運動と走化性」シンポジウム「マイコプラズマで駆動す るマイクロモーター」、平塚祐一(2009年3月12日、名古屋)

[国内学会·研究会 一般発表]

- 1. 服部真典、青山晋、平塚祐一「キネシン・微小管を駆動源とした微小回転素子の構築」 2010 年 生体運動研究合同班会議(中央大学)(2010/1/10)
- 青山晋、平塚祐一「モーター蛋白質で駆動するバイオディスプレイの開発」第47回生物 物理学会(徳島) (2009/11/1)
- 3. 平塚祐一、竹内昌治「モーター蛋白質で駆動する回転モーター」 第46回生物物理学 会(福岡) (2008/12/3)
- 1. 下池正彦、平塚祐一「微小管モーター蛋白質で駆動するバイオディスプレイ」第46回 生物物理学会(福岡)(2008/12/3)
- 5. 阿久津純一、下池正彦、平塚祐一「モーター蛋白質により自走する微小素子の開発」応用物理学会(2008 年春期) 29P-R7

1. 研究課題名

バンド構造制御によるカーボンナノチューブ電子材料の創製

2. 氏名

前田 優

3. 研究のねらい

カーボンナノチューブ(CNTs)は、軽量・高強度・高弾性といった特性だけでなく、その幾何 学的構造によって金属や半導体としての電子特性を有するために、デバイスや SPM プローブ 等、多様な電子材料としての実用化が期待されている。しかしながら、現行の製法では金属と 半導体の CNTs の混合物として生成され、これらの CNT 同士の非常に強い分子間力により束 (バンドル)状の塊となってしまうため、強い期待に反して CNTs の実用化が進んでいない。現 在,電界効果型トランジスタ(FET)や電界放出エミッタ源、導電材料等に、 CNTs の特異な電 気特性を活用することが提案されているが、CNTs の電気特性を十分に引き出すためには金 属性と半導体の CNTs を分離する必要がある。本研究では分離と化学修飾による CNTs のバ ンド構造の制御法を探索し、CNTs の電子特性を最大限に利用できる、ナノ炭素電子材料の 創製に挑戦した。

- 4. 研究成果
 - 4.1 CNTs の分散性制御法の開拓

CNTs を水系、あるいは有機溶媒中に高分散することができれば、CNTs の分離や化学修 飾が効率的に行える。両親媒性のフラレノールを用い、アルコールや水溶液中への CNTs の 分散を試みた。フラレノールを用いて水中及びアルコール中への CNTs の分散を試みたところ、 CNTs を分散できることが示された。しかし、分散液の安定性が乏しかったことから界面活性 剤を添加したところ、CNTs の分散性が著しく向上することが明らかとなった。吸収・発光・ラマ ンスペクトル分析を行ったところ、フラレノールの *m n*相互作用および電荷移動相互作用によ り、バンドギャップの小さい CNTs の孤立分散化が促進されることが分かった。(図1)





図1、CNTs分散液の吸収スペクトル、分散条件(a) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, 1 wt% Triton-X, 1 wt% NaOH, D₂O. (b) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, 1 wt% NaOH, D₂O. (c) 1 wt% Triton-X, 1 wt% NaOH, D₂O. (d) $C_{60}(OH)_n$ 0.1 mg/ml, IPA.

一般に CNTs の有機溶媒への分散性は乏しいが、 *←ジクロロベンゼン* (ODCB)には比較 的よく分散すると報告されている。 ODCB 中において、 CNTs の特性吸収が減少することも報 告されており、 このことから ODCB との電荷移動相互作用あるいは化学反応の可能性が指摘 されている。CNTs の ODCB 分散液を調製し、Raman、吸収スペクトルにて評価したところ、 ODCB 中では CNTs の特性ピークが減少するものの、ODCB を除去することで減少していた特 性ピークが回復することが明らかになった。この可逆的なスペクトル変化から、電荷移動相互 作用が発現していることが示された。CNTs の ODCB 分散液から CNTs 薄膜を作製し、これの 電気化学測定を行ったところ、CNTs 膜の導電性が向上した。これらのことから ODCB 中での 分散処理によって CNTs が p-doping されることが明らかとなった。この電荷移動相互作用が ODCB 中における CNTs 高分散の一因であると考えられる。ODCB 分散液に種々の有機溶媒 を混合したところ、CNTs の doping の程度が加えた有機溶媒の種類や比率によって制御でき ることも明らかとなった。

4.2 金属性 CNTs と半導体 CNTs の分離法の構築1

CNTs の電気的特性を引き出し活用するためには、金属性 CNTs と半導体 CNTs を分離し、 使い分ける必要がある。アミンを含むテトラヒドロフラン(THF)中、CNTs の分散・遠心分離を 行ったところ、種々の CNTs の分散に成功した。さらに、分散の際に添加するアミンの種類や 濃度を変えたところ、金属性 CNTs が選択的に分散され、上澄みに濃縮できることが明らかと なった。(表1)

| amine | relative intensity (λ 550 nm) | relative intensity (λ 800 nm) | relative separation efficiency (λ 550 nm / λ 800 nm) | density of solution | 1.4 M11 S22 |
|--|--|--|--|------------------------|-----------------|
| isopropylamine (5M) | 1.27 | 0.70 | 1.81 | 0.81 | 1.2- |
| propylamine (5M) | 1.05 | 0.93 | 1.13 | 0.82 | (stic) |
| isopropylamine (3M) | 1.10 | 0.91 | 1.21 | 0.84 | - Guy |
| propylamine (3M) | 1.01 | 0.94 | 1.07 | 0.85 | 0.6 - 0.6 - |
| isopropylamine (1M) | 1.03 | 0.98 | 1.05 | 0.87 | × 0.4- |
| propylamine (1M) | 1.04 | 0.98 | 1.06 | 0.88 | 0.2 - |
| octylamine (1M) | 1.00 | 0.98 | 1.02 | 0.87 | 0.0 - 1000 |
| octylamine (before centrifugation) | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.87 | Wavelength (nm) |

表1、CNTsのアミン分散における相対吸収強度 (λ:550 nm / 800 nm)と溶媒の密度.



図2、アーク放電で合成したCNTsとアミン分散で精製したCNTsのSEM像

吸収スペクトルおよびラマンスペクトルによる分析の結果、直径の太い CNTs に比較して直径の細い CNTs の方が分散性および金属性 CNTs の分離効率が高いことも明らかとなった。合成後にゼオライトやアモルファスカーボン等の不純物を含む ACCVD 法やアーク放電法にて合成された CNTs に対し、本分散・分離法を適応したところ、分散・遠心分離の工程にて不純物が除去され高純度の CNTs が得られること、また、アミンの種類や濃度条件によって金属性 CNTs の分離ができることも分かった。(図2)

ー方、前処理として強酸中にて処理を行った CNTs を、アミンを含む THF 中で分散処理し た場合、半導体 CNTs が分散液中に濃縮されることが報告されており、本法とは濃縮の選択 性が異なっている。強酸中での処理を行った場合、CNTs 表面にカルボン酸が導入され、 CNTs 表面が正に分極されることが知られている。そこで、CNTs とアミンとの間の吸着エネル ギーに対する CNTs 表面の正電荷の影響を理論計算により評価したところ、中性の場合はア ミンが金属性 CNTs により強く吸着するのに対し、正電荷が増加するにつれてアミンが半導体 CNTs により強く吸着することが支持された。このことから、CNTs 表面の電荷が分離の選択性 を決定する重要な因子の一つであることが明らかとなり、前処理によって CNTs の分離の選 択性を制御できることが明らかとなった。酸処理を行った場合、CNTs 表面の*n*共役系の一部 が損傷することから、前処理により CNTs の電子特性を損なうことなく金属性 CNTs を分離で きる本方法は、CNTs を導電性材料として応用に活用し実用化して行くための新技法となり得 る。

4.3 金属性 CNTs と半導体 CNTs の分離法の構築2

マイクロ波は、CNTs の分散や化学反応に利用し得ると注目されており、基板上に塗布した CNTs にマイクロ波を照射すると、金属性 CNTs を選択的に除去できることも報告されている。 半導体 CNTsを得る方法として、CNTsに通電加熱しジュール熱で金属性 CNTsを除去する方 法も報告されているが、金属性 CNTs に接触している半導体 CNTs も損傷してしまうことから、 マイクロ波を照射する前に CNTs のバンドル(束)構造を解きほぐすことが必要とされている。 一方、強酸中に CNTs が分散し、バンドル構造がほぐれることが知られており、さらに強酸中 にて超音波照射を24時間、あるいは 60℃にて1ヶ月 CNTs を処理することによって、金属性 CNTs を選択的に除去できることも報告されている。そこで、強酸中に高分散させた CNTs 試 料を調製し、これにマイクロ波照射を行って選択的な CNTs の分離を試みた。マイクロ波照射 後の試料を嫌気下、アニーリングしスペクトル分析したところ、マイクロ波照射時間が 15 分あ るいは 30 分の試料では、直径の細い半導体 CNTs と共に金属性 CNTs が除去されているこ とが明らかとなった。このことから、強酸処理とマイクロ波照射を組み合わせることで、直径の 細い CNTs が選択的に除去されること、直径が同程度の場合には、金属性 CNTs が選択的に 除去されることが明らかとなった。さらに、熱処理や超音波処理に比べ、著しく反応速度が向 上することが分かった。本法においては、CNTsを分散させて、バンドル構造を解消することが 選択性を向上させる重要な因子であることも明らかとなった。

4.4 金属性 CNTs を用いた透明導電性膜の創成

高い導電性と機械的強度を兼ね備え、豊富に存在する炭素から構成される CNTs は、透明 導電性材料として格好の材料である。柔軟性に富む CNTs を用いた場合、フレキシブルな導 電性膜が作製でき、タッチパネル等への応用も容易となる。導電性に優れた金属性 CNTs を 用いた場合、透過性と導電性を兼ね備えた薄膜の調製が可能と期待される。そこで、金属性 CNTsをアミンを用いた分散法により分離し、これをスプレー法にてPETフィルムあるいは石英 板上に薄膜を作製した。(図3)薄膜の特性は、透過率とシート抵抗率測定により評価した。半 導体 CNTs との混合物にて作製した場合と金属性 CNTs 濃縮試料の導電性を比較したところ、 同程度の透過率において金属性 CNTs を選択的に塗布した膜の方が高い導電性を有するこ とが明らかとなった。高い透過率(99%T)では50倍以上、低い透過率(80%T)では10倍以上の 導電性向上効果が認められた。(図4)アミン法にて CNTs を分散・分離し製膜する場合、金属 性 CNTs の濃縮度が分散条件によって容易に調整することができるだけでなく、分散・分離・ 製膜までを連続した工程で行うことができることから、膜の導電性の制御と生産性を向上する ことが可能である。

透明導電性膜の製膜法として、大面積に連続的に製膜することが必要となるが、ステンレス シャフトにワイヤーを巻き付けたワイヤーバーは、この条件を満たすことから種々の材料表面 への塗工に活用されている。CNTs をワイヤーバーにて塗工するためには、CNTs 濃度を高く



図3、CNTsと金属性CNTs透明導電性薄膜とSEM写真.



図4、(a)金属性CNTs薄膜の透過率(b)シート抵抗率と透過率の関係

レインクの粘度を高くする必要がある。また、水溶液では PET フィルム等の基板への塗性が 低いために、有機溶媒を用いた分散系の開発が望まれる。そこで、フラレノールと界面活性剤 を用いて CNTs を水ーアルコール中に分散させることで粘度の高い CNTs インクを調製し、ワイ ヤーバーによる製膜を試みた。フラレノールを用いた場合、CNTs の濃度を著しく高めることが でき、一工程で塗布される CNTs 量が増加し、高い導電性膜を作製できることも明らかとなっ た。また、アルコールを分散媒に加えることにより、PET フィルム等への塗性も向上させること にも成功した。ワイヤーバーのワイヤーを太くすることによっても塗布量を容易に調製するこ とができ、導電性の制御に有効であることも見出した。

4.5 CNTs 化学修飾法の開拓

CNTs への化学修飾は、分散性の向上や電子構造の制御等、CNTs を機能化する上で、非 常に重要な手法となる。これまでに、光反応により有機ケイ素官能基をCNTs側面に導入する ことにより CNTs の電界放出が低電圧で起こることを見出し、CNTs の機能化にも化学修飾が 有効であることを明らかにしている。また、置換基導入量を高めた場合には CNTs の*n*共役系 を損傷するため CNTs の電気抵抗が増大することも見出されており、目的に応じて導入する 置換基の種類のみならず導入量を制御することが重要である。Hirsch らは、アルキルリチウ ムを用いた CNTs アルキル化反応を報告している。この反応においては、アルキルリチウムと 反応して生じたアルキル化 CNTs アニオンを酸素で酸化し、反応を完結しているが、アルキル 化の反応効率が低い。また Roubeau らは、アルキルリチウムとの反応にて調製したアルキル 化 CNTs アニオンとアルキルブロマイドを反応させる段階的なアルキル化反応を報告している。 これらの知見を基に、反応効率の良いアルキル化反応の開発を目指して1ポット 2 段階アル キル化反応の開発と反応試薬の置換基効果を利用した CNTs の置換基導入量の制御につい て検討した。(反応式)CNTs の化学修飾率は先行研究に従い、ラマンスペクトルと吸収スペク トルのピーク強度比と熱重量分析により評価した。

アルキル基の級数や嵩高さの違う種々のアルキルリチウムとハロゲン化アルキルを用いて CNTs の化学修飾を行ったところ、化学修飾率はアルキル基の嵩高さが増加することによって 低下した。このことから1段階目に付加したアルキルリチウムのアルキル基と2段階目に反応 するアルキルクロライドのアルキル基の嵩高さが化学修飾率に影響すること、すなわち反応 試薬の組み合わせによって化学修飾率を制御できることが明らかとなった。化学修飾率は、 CNTs の電子特性の制御において重要な因子となることから、置換基効果による化学修飾率 制御は、CNTsの電子特性を活用する機能性 CNTs 材料の創成において効果的な手法と言え る。



ケイ素化 CNTs を合成し、ケイ素化 CNTs の FET 特性評価を行った。未修飾の CNTs が p 型の FET 特性を示すのに対し、ケイ素化することにより n 型の FET 特性が発現することが示 され、ドナー性の有機ケイ素基を導入することで CNTs の電子特性の制御ができることが明ら かとなった。

さらに、直径と電子特性の異なる CNT 混合物と還元剤との反応を試み、溶液ラマンスペクト ルや吸収スペクトルにて分析したところ、直径と電子特性に基づく CNTs の還元反応の選択性 を解明することにも成功した。

5. 自己評価

本研究においては、さきがけ研究を開始する前に見いだされたアミンを用いた CNTs の分 散・分離の成果に基づき、種々のCNTsの分散・分離法の確立と、得られた金属性CNTsの応 用研究として透明導電性薄膜の作製を目標として設定した。また、化学修飾による CNTs の 電子特性制御を行うための、効率の高い付加反応の構築も目指した。アミンを用いた分散系 においては、様々な CNTs の分散・分離・精製が容易にできることを明らかにした。また、金属 性 CNTs を選択的に活用することにより、導電性の高い透明膜の作製に成功した。新たな分 散・分離系の構築を目指し、複数の分子間相互作用を組み合わせることで CNTs の高分散法 を構築した。また、新規分散剤を探るなか、特定の化学種が電子特性選択的に CNTs を分子 変換できることが明らかとなり、予想しなかった新しい化学反応系への展開ができた。(非公 開成果)CNTs の分子変換の研究においては、置換基効果により化学修飾率を制御できる新 規分子変換法を構築し、CNTs の機能化の足がかりが得られ、計画通りに研究することがで きた。

6. 研究総括の見解

分離と化学修飾による CNTs のバンド構造の制御法を探索し、CNTs の電子特性を最大限に 利用できるナノ炭素電子材料の創製を目指した。その結果、フラレノールと界面活性剤、またオ ルトジクロロベンゼンと有機溶媒の組み合わせなど、分散性制御に関する新たな開拓を行った。 さらにアミンを用いた CNTs の分散・分離・精製の実用的手法を確立し、高濃度に濃縮された金 属性 CNTs の応用として、良好な特性を持つ透明導電性薄膜の作製に成功した。このことは本 CNT分散・分離技術が、有力な実用技術として実証できたことで大きく評価できる。また、化学 修飾による CNTs の電子特性制御を行うための、置換基効果による化学修飾率制御も明らか にしたことで、CNTを機能化する上での研究進展が見られたことは意義深く、今後の展開が期 待される。

- 7. 主な論文等
- A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの
- ①論文
- Maeda, Y.; Kato, T.; Hasegawa, T.; Akasaka, T.; Lu, Jing.; Nagase, S. Two-Step Alkylation of Single-Walled Carbon Nanotubes: Substituent Effect on Sidewall Functionalization

Org. Lett. 2010, 12, 996–999.

 Qiu, H.; Maeda, Y.; Akasaka, T. A facile and scalable route for highly efficient enrichment of semiconducting single-walled carbon nanotubes

J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16529-16533.

- Zhou, J.; Maeda, Y.; Lu, J.; Tashiro, A.; Hasegawa, T.; Luo, G.; Wang, L.; Lai, L.; Akasaka, T.; Nagase, S.; Gao, Z.; Qin, R.; Mei, W.; Li, G.; Yu, D. Electronic-Type- and Diameter-Dependent Reduction of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Adsorption of Electron-Donor Molecules. *Small* 2009. *5*, 244-255.
- Maeda, Y., Hashimoto, M.; Kaneko, S.; Kanda, M.; Hasegawa, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Naitoh, Y.; Shimizu, T.; Tokumoto, H.; Lu, J.; Nagase, S. Preparation of transparent and conductive thin films of metallic single-walled carbon nanotubes

J. Mater. Chem. 2008. 18, 4189-4192.

 Maeda, Y., Takano, Y.; Sagara, A.; Hashimoto, M.; Kanda, M.; Kimura, S.; Lian, Y.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Hasegawa, T.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Lu, J.; Nagase, S.

Simple purification and selective enrichment of metallic SWCNTs produced using the arc-discharge method

Carbon 2008, 46, 1563-1569.

②特許

研究期間累積件数:4件

- ③受賞
 - 1. 日本化学会「優秀講演賞(学術)」(2008年4月)
 - 2. 日本化学会関東支部大会「優秀講演賞」(2007年10月)
 - 3. 平成 22 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰「若手科学者賞」(2010 年 3 月)

④著書

[分担執筆]

- Yutaka Maeda, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, 'Dispersion and Separation of Single-walled Carbon Nanotubes.' *Chemistry of Nanocarbons*, (T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase Eds.) John Willey & Sons, Ltd, In press.
- 2. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 有機溶媒系におけるカーボンナノチューブの分 離精製、p.55-62. カーボンナノチューブの精製・前処理と分散・可溶化技術
- 3. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 単層カーボンナノチューブの化学修飾と分散化、 ナノカーボンハンドブック, (2007), 253-260.

- 1. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 金属性単層カーボンナノチューブの分離と製膜、コ ンバーテック, (2009),3, 127-131.
- 2. 土屋 敬広、前田 優、赤阪 健、永瀬 茂 新規フラーレン、カーボンナノチューブ系機能性材 料の基礎研究、触媒、(2009),51, 20-26.

[[]解説記事・総説]

- 3. 前田 優、長谷川 正、赤阪 健、永瀬 茂 金属性単層カーボンナノチューブの分離法の開拓、 ケミカルエンジニアリング、(2008)、53、363-369.
- ⑤学会発表
- 1. 単層カーボンナノチューブの選択的還元、〇前田優、長谷川正、赤阪健、永瀬茂、Jing Lu、日本化学会第89回春季年会、21年3月28日、船橋、口頭
- Dispersion and Enrichment of Metallic Single-walled Carbon Nanotubes in Organic Solvent, OYutaka Maeda, Tadashi Hasegawa, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, 213th ECS Meeting, 19, May, 2008, Phoenix, USA, Ora
- 3. 単層カーボンナノチューブの分散・分離と電気特性、〇前田優、橋本正博、長谷川正、赤阪健、 永瀬茂、日本化学会第88回春季年会、19年3月28日、池袋、口頭
- 4. 有機溶媒中における単層カーボンナノチューブの分散と分離、〇前田優、長谷川正、土屋敬 広、赤阪健、永瀬茂、第一回関東支部大会、19年9月28日、八王子、口頭
- 5. 金属性および半導体カーボンナノチューブ分離法の開拓、〇前田優、日本化学会第87回春 季年会、19年3月26日、大阪、口頭、若い世代の特別講演会
- [招待講演]

1. Dispersion, separation, and reaction of single-walled carbon nanotubes, OYutaka Maeda, Tadashi, Hasegawa, Hanxan Qiu, Takeshi Akasaka, Jing Lu, Shigeru Nagase, IWEPNM 2010, Kirichberg, Austria, 12, March, 2010.

2. 前田 優、"単層カーボンナノチューブの分散、分離、化学反応"、筑波大学 TARA センター公 開セミナー、つくば、2009 年 6 月

3. 前田 優、 バンド構造制御による単層カーボンナノチューブ電子材料の創製"、第3回産学官 連携新産業創出研究会、岡山、2007年11月

4. 前田 優、"Enrichment of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Application"、 MIMS WEEKS、つくば、2008 年 7 月

5. 前田 優、"バンド構造制御による単層カーボンナノチューブ電子材料の創製"、筑波大学 TARA センター 新物質創製研究アスペクト研究会、つくば、2007 年 10 月

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

- Hirano, A.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Shiraki, K. Synergistically enhanced dispersion of native protein-carbon nanotube conjugates by fluoroalcoholes in aqueous solution. *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 9905–9910.
- Lai, L.; Lu, J.; Wang, L.; Luo, G.; Zhou, J.; Qin, R.; Chen, Y.; Li, H.; Gao, Z.; Li, G.; Mei, W. N.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Sanvito, S.
 Magnetism in carbon nanoscrolls: quasi-half-metal and half-metal in pristine hydrocarbon Nano Research 2009, 2, 844-850. (B)
- Maeda, Y.; Sagara, A.; Hashimoto, M.; Hirashima, Y.; Sode, K.; Hasegawa, T.; Kanda, M.; Ishitsuka, M. O.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Okazaki, T.; Kataura, H.; Lu, J.; Nagase, S.; Takeuchi, S.

Tuning of electronic properties of single-walled nanotubes under homogenous condition. *Chem. Phys. Chem.* 2009. *10*, 926-930.

- Maeda, Y.; Kato, T.; Higo, J.; Hasegawa, T.; Kitano, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Okazaki, T.; Lu, ;Nagase,S.
 C60(OH)n-Assisted dispersion of single-walled carbon nanotubes.
 NANO. 2008. 3, 455-459.
- Lu, J.; Lai. L.; Luo, G.; Zhou, J.; Qin, R.; Wang, D.; Qang, L.; Mei, W. N.; Li, G.; Gao, Z.; Nagase, S.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Yu, D.
 Why Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes are Separated from their Metallic

Counterparts, *Small* 2007 *3*, 1566- 1576.

- 研究課題名 1 界面場を用いたナノ材料集積化技術の創製
- 2 氏名

松井淳

研究のねらい 3

近年、物質科学の発展と共にナノスケールのサイズを持つさまざまな新素材が見いだされてい る.これらのナノ材料は.従来のバルク材料とは異なる特異な物性や機能を有することから.基礎. 応用の両面から注目を集めている.またその種類は,金属,カーボン,セラミクス等の無機材料, 有機・高分子材料, さらに DNA やタンパク質等の生体材料にまで多岐に渡っており, その形態も 球状、ロッド状、チューブ状などさまざまである、これらナノ材料が持つ特性を実用デバイスへと展 開するためには, 合目的に集積組織化する必要があると考えられる. ナノ材料の集積化手法とし て自己組織化や気液界面を利用した Langmuir-Blodgett 法, 静電相互作用を用いたものなどいわ ゆるボトムアップ型の集積組織化法が盛んに研究されている。しかしながら、これらの手法は、特 別な化学修飾を必要とする、あるいは作製効率が低いなどの問題がある、そこで、本研究では、 不溶性 2 液体の乳化剤としてコロイド粒子を用いる Pickering emulsion に着目し. 液−液界面を用 いることで、カーボンナノチューブや、高分子ナノ結晶などの、多様なナノ材料の集積化と、これら を用いた光電子機能の発現を目的とした.

- 研究成果 4
- 鋳型法で合成された多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の高密度 集積

酸化アルミナを鋳型として、CVD により合成された MWCNT の水分散 液を用い,この水分散液にヘキサンを加え液-液界面を構築した.ここ にエタノールを加えることで MWCNT が界面に集積化することを見いだ した. この集積体は固体基板に転写可能であり, 原子間力顕微鏡観察 から, MWCNT 1 層からなる単層膜であることが明らかとなった(図 1). 集積化メカニズムを明らかにするために,エタノール滴下に伴う MWCNT の表面電位変化を測定したところ、エタノール滴下に伴い、その絶対 値が減少することがわかった(図2).これより、エタノールがMWCNTの ぬれ性を制御していることが明らかになった。さらに、MWCNT 分散



図 1 MWCNT 単層膜の AFM 像

液の濃度, エタノール滴下量を制御することで, 任意の膜密度を示す MWCNT 単層膜の作製に成 功した.

無修飾単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の高密度集積と 配向化

鋳型法で合成される MWCNT は高い水分酸性を有しているが. 結晶性が低いためにその電気伝導性は低い、また、鋳型を用い るため、大量に得ることは困難である、そこで、結晶性が高く、金 属、半導体など興味深い電気特性を示す単層カーボンナノチュー ブ(SWCNT)への展開を行った.ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を可溶

化剤として水に分散させたSWCNTを用い、MWCNTと同様の手法を 用いることで厚さ10 nm 以下の高密度 SWCNT 薄膜の構築に成功し た(図 3). この結果は粉末状のナノ材料においても, 界面活性剤を

-38 -36 volume fraction of ethanol (vs water) (%)

(Jm)

S



用い,水に分散させることで,界面場を用い集積化可能であることを示している.また,液-液界面 に形成された SWCNT ナノ薄膜を基板に転写する際の引き上げ速度を速くすると、SWCNT が引き 上げ方向に配向することを見いだした (図 4). 以上により作製した SWCNT ナノ薄膜は厚さ 10 nm 以下であるため, 可視光領域の透過率が 97%以上, かつ伝導度は 71.7 S/cm であり, MWCNT と 比較して 2 桁伝導度が上昇した.

高分子ナノ結晶、フラーレンナノ結晶への展開

液-液界面場集積法の多様性を明らかにするためポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶(図 5), フラ ーレン(C60)ナノ結晶に集積化手法を適用した. MWCNT, SWCNT と同様な手法を用いることで, こ れらナノ結晶を高密度集積することに成功した.







図 3 SWCNT ナノ薄膜の AFM 像

図 4 高速引き上げにより 作製した SWCNT 配向膜

図5 PDAナノ結晶単層膜

界面交換法によるハイブリッド集積体の構築と光電子機能発現

多様な機能を示す異種のナノ材料を集積化した,ハイブリッド集積体は,それぞれの材料の機能を相乗的に高めることができ,新たな機能を発現することが期待される.本研究ではナノ材料 集積体の光電変換素子への応用を目指して,*n*共役系高分子ナノ結晶とSWCNTからなるハイブ リッド集積体の構築を行った.これらのナノ材料は表面が負に帯電して水に分散している.そのた め,一般的には正の電荷を有する高分子電解質をバインダーとして用いる必要がある.一方,液 一液界面を用いた集積化法は,ぬれ性の低下と,液-液界面に発生する強い界面エネルギーによ るナノ材料の吸着現象を用いている.そこで,この特徴を利用した,界面交換法によるハイブリッ ド集積体作製手法を提案したこれは液-液界面場に一方のナノ材料を集積させた後に,ナノ材料 分散液の取り出し、もう一方のナノ材料分散液を加えることで界面場においてハイブリッド集積 するである(図 6).この手法を用いて,バインダーなしで直接 PDA ナノ結晶集積体と SWCNT 集積 体を接合させることに成功した(図 7).このハイブリッド集積体に PDA の主鎖*n*共役バンド間に相 当する波長で光励起すると,PDA 内に発生した光キャリアによる電流が観測された.PDA, SWCNT それぞれ単体の集積体では同様な光伝導は観測されなかったことから,PDA で発生した キャリアが効率的に SWCNT へ集電されたと考えられる.また PDA と C60 からなるハイブリッド集 積体においては PDA から C60 の光誘起電子移動に伴う光電流が観測された.



図6界面交換法によるハイブリッド集積体の構築



図 7 a) PDA ナノ結晶と SWCNT からなるハイブリッド集積体 b)ハイブリッド集積体の光伝導

まとめ

液-液界面を用いることで様々なナノ材料の集積化に成功した.本手法は,原理的に水分散化 されたナノ材料であれば,すべてに適用可能である.また異種ナノ材料をバインダーなしでハイブ リッド集積化に成功した.これらの成果は,多様なナノ材料の実用材料への展開と,新たな光電 子機能を示すハイブリッド集積体の構築に寄与すると考えられる.

5. 自己評価

本研究は 1.高密度 CNT 集積化技術の確立(1 次元→2 次元集積). 2.高配向 CNT2 次元パターン 創製. 3 無機,有機,無機有機ハイブリッド材料など多様なナノ材料群への展開(2 次元→3 次元集 積) 4. ハイブリッド集積体による新奇な光電子機能の発見,光電変換素子の開発. を目指して研 究を行った.1.に関しては鋳型法を用いた MWCNT から研究がスタートし,その知見を基に,無修飾 SWCNT へと展開できたことは当初の予定以上であった.これは領域会議でいただいたアドバイス がきっかけであり,さきがけのシステムを有効に活用させていただいた.しかし 2 に関しては予備実 験で成功した交流電場を用いた配向に再現性がなく,高密度かつ高配向なナノチューブ集積体を 構築することができなかった.これは,配向メカニズムを詳細に検討せず,絨毯爆撃的な実験を展開 してしまったためと反省している.3.に関しては高分子ナノ結晶や C60 ナノ結晶など,様々な材料へ の展開に成功し,界面場の有用性を明らかにしたと考えている.4.に関しては SWCNT とジアセチレ ンナノ結晶のハイブリッド化による効率的な光伝導,ジアセチレンナノ結晶と C60 ナノ結晶のハイブ リッド化による光電変換素子の作製に成功した.最終目標としてこれらすべての材料をハイブリッド 集積することで高効率な太陽電池の構築を上げたが,残念ながら現在のところ未達成である.

以上をまとめると、本研究により液-液界面場が多様なナノ材料の集積場として有用であることを 明らかにできたが、得られた集積体を用いた高効率な機能素子の構築まではできなかった。今後の 研究課題としたい。

6. 研究総括の見解

界面場がエネルギー的に活性であることに着目し、液/液界面を新たなナノ材料集積場としてと らえ、多様なナノ材料の集積化と、これらを用いた光電子機能の発現を目指した、その結果、水とヘキ サンによる液-液界面の構築とエタノール滴下による表面電位制御により、多層カーボンナノチュー ブによる単層高密度集積膜の作製、無修飾単層カーボンナノチューブによる10nm 厚さ以下の高透 過率・高伝導度な高密度集積膜を実現し、またポリジアセチレン PDA ナノ結晶やフラーレン C60 ナ ノ結晶の集積化にも成功した.さらに独自な界面交換法により、バインダーを用いないハイブリッド 集積体の構築を実現し、これらによる光電子機能の発現をも実証したことで、当初の目標は達成さ れ、液/液界面がナノ材料集積場として創出できたことへの意義は大きく評価できる、今後のナノ材 料集積場を用いた高効率な機能素子発現への展開を期待する. 7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. J. Matsui, K. Yamamoto and T. Miyashita, "Assembly of untreated single-walled carbon nanotubes at a liquid-liquid interface" *Carbon*, 2009, **47**, 1444-1450.

2. J. Matsui, T. Shibata, K. Yamamoto, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa and T. Miyashita, "Densely packed organic nanocrystals ultrathin film using a liquid-liquid interface" *Synthetic Met*, 2009, **159**, 847-850.

3. J. Matsui, K. Yamamoto and T. Miyashita, "Fabrication of Closed Packed Single-walled Carbon Nanotube Film with Nanometer Thickness" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 2008, **1057**.

4. J. Matsui, K. Yamamoto, N. Inokuma, H. Orikasa, T. Kyotani and T. Miyashita, "Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin films using a liquid-liquid interface" *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3806-3811.

2特許

研究期間累積件数:1件

発明者:松井淳,宮下徳治,折笠広典,京谷隆

発明の名称:カーボンナノチューブ配向膜の作製法

出 願 人:独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日:平成 20 年 10 月 9 日

③受賞

第 20 回(平成 21 年度)トーキン科学技術振興財団 研究奨励賞(2010 年 3 月 15 日) ④著書

1. 松井淳, 宮下徳治, "高密度 CNT 集積膜" 超分子サイエンス&テクノロジー 国武豊喜監 修 NTS 出版, 2009, pp. 723-728.

2. 松井淳, 宮下徳治, "界面場を利用した r共役高分子の超階層制御" 次世代共役ポリマーの超階層構造制御と革新機能 赤木和夫監修: CMC 出版 2009, pp303-308

⑤学会発表

[国際(口頭)]

 A: Jun Matsui, Kohei Yamamoto, Tokuji Miyashita, "Assembly of Single-walled Carbon Nanotube at a liquid-liquid Interface" KJF2009, Korea, Jeju (2009.8.23-2009.8.26)
 Jun Matsui, "Super-Hierarchical Assembly of Nanomaterials using a Liquid-Liquid Interface" *The 3rd International Workshop on Super-Hierarchical Structures*, Japan, Awaji (2008.10.20-2008.10.21)

3. Jun Matsui, Kohei Yamamoto, Tokuji Miyashita,"Fabrication of Carbon Nanotubes Ultrathin Film Using a Liquid-Liquid Interface" MAM08, Germany, Dusseldorf (2008.9.6-2008.9.13)

 4. Jun Matsui, Kohei Yamamono, Nobuhiro Inokuma, Hironori Orikasa, Takashi Kyotani, Tokuji Miyashita, "Densely Packed Multi—walled Carbon Nanotube Ultrathin Film Using a Liquid-liquid Interface" *Korea-Japan Joint Forum2007*, Korea, Seoul (2007.9.26-2007.9.29)
 [国内(口頭)]

1. 工藤倫子, 柴田俊明, 松井淳, 横山喬大, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 宮下徳治, "液·液界面を用いた異種ナノ材料の交互集積"第58回高分子討論会, 日本, 熊本 (2009.9.16-2009.9.18)

 2. 柴田俊明,松井淳,横山喬大, 増原陽人, 笠井均,及川英俊, 宮下徳治, "液-液界面を 用いた *n*共役系ナノ材料の集積化と機能発現"第57回高分子討論会, 日本, 大阪 (2008.9.24-2008.9.26) 3. 柴田俊明, 松井淳, 横山喬大, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 宮下徳治, "液-液界面を 用いた *元*共役系ナノ材料の集積化" 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 日本, 福岡 (2008.9.7-2008.9.9)

4. 松井淳,山本康平,宮下徳治,"液-液界面を用いたSingle-walled Carbon Nanotube超 薄膜の構築"第55回応用物理学関係連合講演会,日本,船橋(2008.3.27-2008.3.30) 5. 山本康平,松井淳,猪熊宣広,折笠広典,京谷隆,宮下徳治,"液/液界面を用いたカー ボンナノチューブの自己集積化"第56回高分子討論会,日本,名古屋市 (2007.9.19-2007.9.21)

[招待講演]

1. 松井淳, "界面場を用いたナノ材料のボトムアップ集積と機能発現" 第9回多元物質科学 研究所研究発表会,日本,仙台,(2009.12.10)

2. 松井淳, "界面場を利用したナノ材料の集積化と機能発現"第127回東海高分子研究会, 日本,名古屋,(2009.4.25)

3. 松井淳, "液-液界面を用いたナノ材料の集積組織化" 東北大学多元研-物材機構「連携 ラボ」第4回公開シンポジウム,日本,つくば,(2008.10.10)

4. J. Matsui, T. Shibata, K. Yamamoto, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, and T. Miyashita,"Densely Packed Organic Nanocrystals Ultrathin Film using Liquid-Liquid Interface" *Symposium on "Organic Micro and Nano Crystals"*, Japan, Sendai, (2008.8.22)

5. 松井淳, "界面場を用いたナノ材料の集積化と機能発現" ハイブリッドナノマテリアルシン ポジウム,日本,仙台,(2008.7.28)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. J. Matsui, K. Abe, M. Mitsuishi, A. Aoki and T. Miyashita, "Quasi-Solid-State Optical Logic Devices Based on Redox Polymer Nanosheet Assembly" *Langmuir*, 2009, **25**, 11061-11066.

- 研究課題名
 3次元ナノ光造形マルチモールディング
- 2. 氏名

丸尾昭二

3. 研究のねらい

マイクロ光造形法は、サブ 100nm の加工分解能で任意の 3 次元マイクロ・ナノ構造体を形成で きるため、ナノフォトニクスや MEMS、バイオ研究などに幅広く活用されている。本研究のねらいは、 マイクロ・ナノ光造形によって作製した 3 次元樹脂モデルを母型として、ソフトモールディングとハ ードモールディングの2つの手法を用いて、種々の材料からなる 3 次元マイクロ・ナノ構造体を形 成することである。ソフトモールディングでは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)を鋳型に用いて、マ イクロ可動部品など複雑な3次元立体構造の複製を行う。ハードモールディングでは、セラミックス 微粒子からなるスラリーを鋳型材料に用いて樹脂モデルをセラミックス構造に転写・複製する技術 を開発する。これらの光造形を基礎とする立体モールディング技術によって、3 次元 MEMS デバイ スや高機能ラボオンチップのラピッドマニュファクチャリングをめざす。

4. 研究成果

2 光子マイクロ光造形は、100nm を凌ぐ3 次元加工分解能をもち、任意の3 次元マイクロ・ナノ 構造を形成できる技術であり、ナノフォトニクスや MEMS などの分野で幅広く応用研究が行われて いる。しかしながら、2 光子マイクロ光造形法は、レーザー描画による単品生産であるため生産性 に限界がある。また、適用材料として2光子吸収に感度の高い材料しか用いることができないなど、 実用化への課題がある。そこで本研究では、モールディング技術によって、3 次元微細構造を複 製する技術を開発し、光造形法の加工自由度と加工分解能の高さを活かしつつ、量産性の向上 と適用材料の拡大を狙った。

まず、モールディングに用いる母型となる3次元マイクロ・ナノ構造体を高精度に作製するため に、光造形における洗浄過程の改良に取り組んだ。通常、2光子マイクロ光造形では、3次元 CAD モデルデータに従って、光硬化性樹脂中でフェムト秒パルスレーザー光を集光・走査することで立 体を造形する。造形後、未硬化の光硬化性樹脂を取り除く際には、有機溶媒によるウエット洗浄 が行われる。造形物が微小・微細になると、この洗浄過程において、表面張力の影響により造形 物に歪が生じてしまう。このため、高精度な造形が困難となっていた。そこで、超臨界洗浄・乾燥プ ロセスを新たに導入し、表面張力の影響なく造形物を取り出す方法を確立した。図1は、マイクロ ピラーアレイを造形したのち、ウエット洗浄と超臨界乾燥によって取り出した場合の実験結果を示 している。この結果から、超臨界洗浄・乾燥を行うことで、表面張力による形状のくずれを大幅に 低減し、微細な立体構造を精度よく作製できることが実証できた。



図1 マイクロピラーアレイの造形例(a)ウエット洗浄による結果(b)超臨界乾燥による結果

次に、3 次元マイクロ構造体を母型として、シリコーン樹脂の1種であるポリジメチルシロキサン (PDMS)を鋳型に用いたソフトモールディング技術(図2)の開発に取り組んだ。PDMS は伸縮性、 自己吸着性に優れており、3 次元微小構造の鋳型作成に適している。また、透明性が高く、光硬 化性樹脂を鋳型に充填した場合でも、外部から紫外線露光により注入した樹脂を容易に硬化でき るという利点もある。図3は、PDMSの伸縮性・透明性を活用して複製した3次元マイクロ構造体の 例である。密集したマイクロピラーアレイや、複雑形状のウサギモデルなども容易に複製できるこ とがわかる。

さらに、円筒薄膜を用いてマイクロ可動部品を複製する方法を考案した(図4)。この方法では、 可動部品モデルの母型に円筒および平面薄膜を適切に付与することで、PDMS 鋳型の内部に可 動部が包含されるのを防ぎ、PDMS 型を離型して、マイクロ可動部品を複製できる。図5は、本手 法を用いて複製したマイクロギアやマイクロピンセットの例である。この複製プロセスの歩留まりは、 薄膜の厚み、高さ、位置、さらには充填する光硬化性樹脂の特性などに依存する。実験条件を最 適化することで、複製の成功率を75%程度まで向上した。その結果、複数の可動部品を同時に複 製することも可能となった。さらに、複製したマイクロ可動部品を光ピンセットによって遠隔駆動さ せることにも成功した。



図3 ソフトモールディングによる3次元構造体の複製(a)ピラーアレイ(b)ウサギモデル



図4 円筒薄膜を用いたマイクロ可動部品の複製プロセス



図5 マイクロ可動部品の複製例(上:マスター、下:レプリカ) (a) マイクロギア(b)複数マイクロギア(c)マイクロピンセット

また、マイクロ可動部品の応用研究として、光駆動マイクロ流体制御素子の開発にも取り組ん だ。図6は、光を照射することによって高速回転するスパイラルロータ(直径:4µm)を用いたマイク ロ粘性ポンプの例である。右巻きと左巻きの螺旋構造を上下に配置したスパイラルロータによっ て、数 100rpm の高速回転を実現し、U 字型流路に沿った液体輸送を実現した。このような光駆動 マイクロポンプは、セルソーターや連続流を利用した化学合成分析など高機能ラボオンチップへ の応用が期待できる。

さらに、微弱なレーザー光によって遠隔駆動が可能な「光電駆動マイクロマシン」を新たに提 案・開発した(図7)。このマイクロマシンでは、光導電性基板に光を集光して局所電場を形成し、 その局所電場によって物体に誘電泳動力を与えて、マイクロマシンを遠隔駆動させる。基礎実験 において、1mW 程度の微弱レーザー光でもマイクロギアやマニピュレータの駆動が可能であるこ とを確認した(図7)。従来の光ピンセットによるマイクロマシン駆動には、数 W 程度の高出力レー ザーが必要であったが、本システムでは、その千分の一以下の微弱レーザー光でマイクロマシン を遠隔駆動できる。したがって、この光電駆動マイクロシステムは、低コストかつコンパクトな高機 能ラボオンチップ・システムの駆動原理として極めて有望であると考えている。

一方、適用材料の拡張を目指して、セラミックススラリーを用いたハードモールディング技術の 開発にも取り組んだ。本手法では、セラミックススラリーで包含した樹脂モデルを熱分解して、3 次 元構造をセラミックスに転写する。まず、光硬化性樹脂の熱分解特性を解析し、所望の重量減少 率を実現する昇温条件を決定した。この最適化した昇温条件によって、SiO2 微粒子(平均粒径: 340µm)を用いた構造転写実験を行った(図8)。その結果、3 次元フレームの樹脂モデルから透明 なシリカ構造体を形成することができた。このハードモールディング技術は、多様なセラミックス微 粒子を用いることによって、フォトニクス、ラボオンチップ、Power MEMS、医療ツールなど幅広い応 用が期待できる。

以上述べたように、本研究では、3次元マイクロ・ナノ光造形技術を用いて作製した3次元微細構造体を母型として、マイクロ可動部品を含む複雑形状を有する立体構造の複製を可能とするソフトモールディング技術を確立した。また、種々のセラミックス材料を用いて3次元構造を転写・複製するハードモールディング技術を開発し、従来法では加工が困難なセラミックスの完全立体加工を可能とした。これらの立体モールディング技術は、3次元 MEMS デバイスや、ラボオンチップ、マイクロ医療ツールなど幅広い分野への応用が期待できる。



図6 スパイラルモータを用いた光駆動マイクロポンプ



図7 光誘起誘電泳動を利用したマイクロマシンの駆動実験 (a)駆動原理(b)ピンセットの開閉動作(アーム長さ:30µm)



図8 セラミックススラリーを用いたハードモールディングによる透明シリカ構造体の作製 (a)樹脂モデル(外形:6mm)(b)転写されたシリカ構造体(c)シリカ構造体のフレーム拡大写真

5. 自己評価

ソフトモールディングにおいては、当初の目標であったマイクロ可動部品の複製を実証すること ができた。また、複製した可動部品の駆動にも成功し、我々が目指している光制御ラボオンチップ の量産化に向けて大きく前進したと考える。また、光駆動マイクロマシンへの応用研究では、光照 射によって高速回転するスパイラルモータを用いた粘性ポンプの開発に成功した。さらには、当初 計画にはなかった、微弱レーザー光によって遠隔駆動可能な「光電駆動マイクロマシン」を提案・ 実証することもできた。今後、ソフトモールディングによるマイクロ可動部品の複製技術と、光電駆 動マイクロマシンを組み合わせて、高機能なラボオンチップを開発したい。一方、ハードモールディ ングに関しては、樹脂の熱分解によるクラックの発生や、シリカスラリーに含まれる不純物による 焼結体の自濁など課題が多数あり、当初計画よりも研究の進捗が大幅に遅れた。しかしながら、 最終的にはクラックのないシリカ構造体の転写に成功し、2 光子造形によって作製したマイクロ構 造体の複製も実証できた。今後、種々のセラミックス構造体を利用したマイクロデバイスの応用研 究を展開したい。

6. 研究総括の見解

3次元ナノ光造形技術を用いてマイクロ・ナノ立体構造を作製し、種々の機能性材料に転写す る技術を開発するために、ソフトモールディングとハードモールディングの手法を用いて、マイク ロ・ナノ構造体を形成することを目標とした。その結果、母型構造体を高精度に作製するために、 超臨界洗浄・乾燥プロセスを新たに導入し、表面張力の影響なく造形物を取り出す手法を確立し た。ソフトモールディングでは、母型に円筒や平面薄膜を付与すること、また実験条件を最適化す ることで、マイクロ可動部品など複雑な3次元立体構造の複製率を75%程度までに向上させ、可動 部品を同時に複数複製することを可能とした。また複製した可動部品の駆動にも成功し、光ピンセ ットによる遠隔駆動、光照射高速スパイラルモータを用いた粘性ポンプ開発、また微弱レーザー 光による光電駆動マイクロマシン等、幾多の提案と実証が行えたことは、本技術が実用技術とし て充分なレベルに達していることとして大きく評価できる。さらにハードモールディングでは、最終 的にはクラックのないシリカ構造体の転写に成功し、マイクロ構造体の複製も実証できたことは大 きな成果である。今後は、3次元MEMSデバイスや、ラボオンチップ、マイクロ医療ツールなど幅広 い分野への応用の期待がもてる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの ①論文(原著論文)発表

- 1. S. Maruo, A. Takaura, and Y. Saito, "Optically driven micropump with a twin spiral microrotor," Optics Express **17**, Iss. 21, 18525–18532 (2009).
- 2. S. Maruo, T. Hasegawa, and N. Yoshimura, "Single-anchor support and supercritical CO_2 drying enable high-precision microfabrication of three-dimensional structures," Optics Express **17**, Iss. 23, 20945-20951 (2009).
- S. Maruo, T. Hasegawa and N. Yoshimura "Replication of Three-Dimensional Rotary Micromechanism by Membrane-Assisted Transfer Molding," Jpn. J. Appl. Phys. 48, no. 6, 06FH05 (2009).
- M. Inada, D. Hiratsuka, J. Tatami and S. Maruo, "Fabrication of Three-Dimensional Transparent SiO₂ Microstructures by Microstereolithographic Molding," Jpn. J. Appl. Phys. 48, no. 6, 06FK01 (2009).
- 5. S. Maruo and H. Inoue, "Optically driven viscous micropump using a rotating microdisk," Appl. Phys. Lett. **91**, no. 8, Art No. 084101 (2007).

②特許出願

研究期間累積件数:4件

- 1. 発 明 者: 丸尾昭二、井上宏之
 - 発明の名称:マイクロポンプ
 - 出 願 人:横浜国立大学
 - 出 願 日:平成 19 年 1 月 17 日
- 2. 発 明 者:丸尾昭二、長谷川拓也
 - 発明の名称:微小構造体の移動方法
 - 出願人:横浜国立大学
 - 出 願 日:平成 19 年 3 月 12 日
- 3. 発 明 者:丸尾昭二、長谷川拓也
 - 発明の名称:微細構造造形方法
 - 出 願 人:横浜国立大学
 - 出 願 日:平成19年9月3日
- ③受賞
 - 1. IEEE International Symposium on Micro-nanomechatronics and Human Science (MHS) 2007 Best paper award
 - 対象論文:A. Takaura, H. Inoue, S. Maruo「Laser-driven viscous micropump

using a single microrotor」 受賞日:平成 19 年 11 月 14 日

- 財団法人手島工業教育資金団 工業技術研究賞 受賞内容:「Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication」 受賞日:平成20年2月20日
- ④著書
 - S. Maruo(分担執筆), Chapter 7(pp.275-314): Manipulation of Microobjects by Optical Tweezers, *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems, MEMS Reference Shelf*, Hardt, Steffen; Schonfeld, Friedhelm (Eds.) 2007, (Springer).
 - 2. S. Maruo(分担執筆), Chapter 12(pp.291-309): Optically Driven Micromachines for Biochip Application, *Nano- and Micromaterials Series: Advances in Materials Research , Vol. 9*,Ohno, K.; Tanaka, M.; Takeda, J.; Kawazoe, Y. (Eds.) 2008 (Springer).
 - 3. 丸尾昭二(分担執筆), "第6節立体加工技術3.マイクロ光造形,"MEMS/NEMS 工学全集,桑野博喜監修(株式会社テクノシステム),pp.368-377(2009).

⑤学会発表

[招待講演]

- 1. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2007 (Baltimore) "Micro and nanostereolithography for production of lab-on-a-chip devices"(2007 年 5 月)
- 2. International Symposium on Novel Nano-Electro-Mechanical 3D Structures: Fabrication and properties "Microfluidic devices produced by microstereolithography"(2008 年 10 月)
- 3. International Conference on Nanophotonics 2009(Harbin) "Multiphoton microfabrication and replication technique for MEMS application" (2009 年 5 月)
- 4. CLEO/Pacific Rim "Femtosecond laser stereolithography and replication technique for MEMS application" (2009 年 8 月)

研究課題別評価書

1. 研究課題名

ラージスケールナノ精度加工・計測・転写プロセスの構築

2. 氏名

三村秀和

3. 研究のねらい

横方向において、数十ミリメートルオーダーのラージスケールにおいて、高さ方向にナノメートル の形状精度と表面平滑性を持つマスター表面を作製し、それを、ナノメートル精度で転写すること により、ナノ精度の形状と表面粗さを持つ表面を量産できる、一連のプロセスを構築する。将来、 反射型光学素子に飛躍的な性能向上と低価格化をもたらす、革新的なナノ精度表面生産プロセ スの構築を目指す。

4. 研究成果

4-1 研究背景

近年、急速に発展している科学技術分野の一つに波長がオングストロームから数 10 ナノメート ルのX線光源の開発が挙げられる。将来、レーザーに近い理想的なX線の利用が可能になり、波 長の短さを利用したナノメートル、オングストロームレベルの空間分解能をもつ加工・分析技術の 開発が進むと考えられる。

しかしながら、X線光源の進歩のみでこれらの高分解能の技術開発が進むわけではない。X線 は波長が短いために、理想的な集光や結像を行うためには、非常に高精度な光学素子が必須と なる。X線を取り扱うための光学素子としては、X線は屈折しないために、反射型の素子を用いた 光学系が主となる。また、その光学素子には、少なくとも数ナノメートル精度の表面粗さと形状精 度が必要となる。その光学素子の大きさは、少なくとも数10mmの大きさである。

本研究の目的は、図1に示すようにX線用の光学素子の作製のためのナノ精度の加工・計測に よる表面創成プロセスを高度化するとともに、ナノ精度の転写による量産プロセスを新たに開発し、 ラージスケール領域におけるナノメートルレベルの精度を持つ光学素子作製のための革新的な 生産プロセスを構築することにある。特に、ナノ精度転写プロセスの開発はさきがけ研究から開始 するプロセスである。



図1 本さきがけ研究で開発するプロセス

4-2 ナノ精度表面創成プロセス

本さきがけ研究では、ナノ精度表面創成プロセスにおいて、特に高分解能化を目指し研究を推 進した。EEM(Elastic Emission Machining)を用いた加工精度の向上と高分解能化を実施するた めには、微粒子を局所領域に供給し、単位スポット形状を微小化する必要がある。そのため、15 0μmφの円形開口のノズルを使用した。

ここで開発したシステムの特徴は、ダイヤムラムポンプの脈動を利用した自動逆栓システムと 沈降分級を併用することで、フィルターの目詰まりを抑止したことである。本システムを採用するこ とにより、最長6カ月(ポンプのダイヤフラムの寿命)に亘っての連続動作を確認した。

本さきがけ研究では、顕微干渉計を用いた高分解能形状計測装置を開発した。図2に開発した 加工装置、マイクロスティッチング干渉計、これらにより、取得した静止加工(スポット加工)形状を







テム

(a)高分解能EEM加エシス (b)開発したマイクロスティッチング (c)スポット加工形状 干渉計システム 図2 開発した高分解能表面創成システム

開発した形状計測装置には、表面粗さの評価用の顕微干渉計を自動計測用のステージに搭載し、 30 μmの横分解能で計測領域全面に亘って自動で計測可能とした。全自動計測ソフトを作成し、 ミラーを設置するだけで所定領域を計測することが可能なシステムを完成させた。

開発した加工・計測システムをX線ミラーの作製に適応した。図3(a)に加工経過の推移を示す。 この図からわかるように、加工の形状誤差が大幅に改善された。特に、数100 µmの周期の細か な形状誤差が改善されている。また、加工されたミラーをSPring-8にてその集光特性の評価を

行った。その結果を図4(b)(c)に示す。ここでは、加工領域と未加工領域にX線を照射させたとき に得られた集光強度プロファイルを比較している。この図から、集光X線の周辺における形状誤差 に起因する散乱X線が除去されていることがわかる。また、本システムを用いて作製された7keV 用のX線集光ミラーにおいても、理想的な集光特性を確認した。



(b)形状修正前のX線ミラーの集光特性 (c)形状修正後のX線ミラーの集光特性 図3 X線ミラーの作製と集光特性の評価

4-3 ナノ精度表面転写プロセス

将来、ナノメートルの精度をもつミラーを量産するためには、時間を要するナノ精度の加工と計測 を繰り返す方法では不可能である。そこで、さきがけ研究ではこの問題を根本的に解決するナノ 精度転写プロセスを提案した。従来の転写技術と違うのは、数10mmの領域における評価にお いて、高さ方向に対して、ナノメートルの精度の転写を目指した点である。ラージスケール領域に おいてナノメートルの精度を実現するためには、①常温プロセスであること。②マスター表面に負 荷をかけないこと。が必須である。①は、転写するプロセス雰囲気と使用する環境の温度が異な ると、温度による変形の影響がでるために、ラージスケール領域での精度が保てない。また、②は、 当然であるが、ラージスケール領域では、少しの負荷で形状がナノメートルレベルで湾曲するため である。

そこで、本研究では、ラージスケール領域におけるナノ精度での表面形状の転写を目的として、 多孔質裏打ち電鋳法を提案した。図4に多孔質裏打ち電鋳法の概要を示す。本方法では、アルミ ナ多孔質材をたわみ抑制のための裏打ち材として用いている。電極を取り付けたマスター表面に 多孔質材料を対面させ電解液の中に入れる。そして、電極に電圧を印加すると金属が電極表面 から析出する。多孔質材料は内部に空洞があるために、金属がそのまま多孔質内部に浸透電析 され、金属と多孔質が合体する。そして、電極層とマスター表面で分離し、電極層のマスター側の



図4 多孔質裏打ち電鋳プロセスの概要

本プロセスの特徴は、ヤング率がガラス以上の非常に硬いアルミナ多孔質材料と析出金属を 合体させることで、析出した金属の内部応力によるたわみを抑制することができ、ラージスケール 領域における転写精度の飛躍的な向上を期待できる。また、多孔質材料と合体させるために、金 属析出の厚みを薄くすることができ、従来の電鋳技術の問題点を解決する手法であるといえる。 本研究では、腐食性を考慮し、一般的に電鋳法で用いられているニッケルを電析金属に選択し た。

本研究では、電極層を形成する時に、バインダー層としてのCrの量を精密に制御することで、 電析中は剥離しないが、電析終了後、意図的に剥離可能な条件を見つけた。この時、Crの密度 は、1nm四方中に一個であり、ほとんどの領域が直接マスター表面と接触しているために、原理 的にマスター表面の性質をそのまま転写することができる。また、本プロセスでは、多孔質内部に 金属を析出する条件は限られており、再現性を得ることに時間を要した、最終的には安定した転 写実験を行うことが可能となった。

図5に、多孔質裏打ち電鋳を行ったサンプルの写真を示す。また、電極と多孔質材を切断し、断面を観察した結果を示す。これにより、金属が多孔質内部に浸透していることがわかる。また、転写表面の表面粗さとして500nm四方の領域と64 µm×48 µmの領域において、RMSで0.2nmを達成し、また、表面形状の転写精度としては、P-Vで100nmを確認した。特に、数10mmの領域において、このレベルの転写精度が報告されている例はなく、世界初である。



図5 多孔質裏打ち電鋳により作製された転写面

5. 自己評価

さきがけ研究では、これまで長年にわたって研究をしてきたナノ精度の加工・計測プロセスの開 発とともに、まったく新しく「多孔質裏打ち電鋳法」と名付けたナノ精度転写プロセスを提案し、その 実現可能性に関して研究を精力的に行った。ナノ精度の加工・計測プロセスに関する研究は、こ れまで実績の延長でおこなったため、順調に研究を進めることができた。後者のナノ精度転写プ ロセスの開発においては、従来の専門外の電気化学の分野で勝負することになり、教科書を読む ことからのスタートであったために進め方に関して回り道をした。再現性が得られない時は、少し 焦りがあったが、軌道修正し、単純な実験系であるが、電析プロセス中に何が起こっているのか 探索することで、出口をつかむことができたと考えている。

最終的には図5に示すように、従来の電鋳法に比べて、飛躍的な転写精度の向上を確認する ことができ、本さきがけ研究によってはじめて、極限のナノ精度転写プロセスの実現の道が拓いた と考えている。

6. 研究総括の見解

ナノ精度表面創成プロセスでは、200 µm Фの微小加工痕の精度をもち、30 µm の横分解能で計 測領域全面にわたり自動計測を可能とし、ミラーを設置するだけで所定領域を計測することが可 能な高分解能表面創成システムを開発した。これをX線ミラーの作製に適応し、数 100 µm 周期の 細かな形状誤差の改善、集光X線周辺における形状誤差に起因する散乱X線の除去等により、 7keV 用のX線集光ミラーにて理想的な集光特性を確認した意義は大きい。またナノメートル精度 をもつミラーを量産するために、「多孔質裏打ち電鋳法」としてのナノ精度転写プロセスを新提案し、 アルミナ多孔質材料と Ni 電析金属との選択、かつバインダー層の工夫により、50mmx5mm の評 価領域にてピーク・バレー値で 100nm 以下の世界最高の転写精度を達成できた意義は非常に大 きく、極限のナノ精度転写プロセス実現への道が開けたと言える。将来のナノ精度をもつ光学素 子の大量生産手法として期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

1)論文

- 1. H. Mimura, H. Ishikura, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamauchi, Electroforming for replicating nanometer-level smooth surface, Nanoscience and Nanotechnology, in press, (2010).
- 三村秀和,湯本博勝,松山智至,佐野泰久,山内和人,X線ミラー用ナノ精度表面創成法の 開発,-形状修正加工の高分解能化とX線集光ミラーへの適応-,精密工学会誌 76(3) 338-342, (2010).
- H. Yumoto, H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, S. Matsuyama, Y. Sano, H. Ohashi, K. Yamauchi, T. Ishikawa, Stitching-angle measurable microscopic-interferometer : Surface-figure metrology tool for hard X-ray nanofocusing mirrors with large curvature, Nuclear Instruments and Methods in Physics ResearchA, publish on-line (2010).
- ②特許

研究期間累積件数:2件

1. 発 明 者:三村秀和、山内和人、岡田浩巳

発明の名称:電鋳法による超精密部品の製造方法及び超精密光学部品

- 出 願 人:大阪大学、ジェイテック
- 出 願 日:2007年9月12日(特願 2007-237233)
- 2. 発 明 者:三村秀和

発明の名称:電鋳法における形状転写導電層の形成方法

- 出 願 人:大阪大学、大阪 TLO
- 出 願 日:2007年10月4日(特願2007-260639)
- ③受賞
- 1. 2009 年度 日本放射光学会奨励賞「高精度X線ミラーの作製とナノビーム応用」(2009.1)
- 2. 社団法人精密工学会 2009 年度アフィリエイト認定 (2010.3)

④学会発表

[招待講演]

- 1. 三村秀和、高精度X線ミラーの作製とナノビーム応用、第 22 回放射光学会年会、放射光科学 合同シンポジウム 予稿集 37 (2009.1)
- 2. 三村秀和、ラージスケールナノ精度形状転写法の開発、独立行政法人中小企業基盤整備機

構:第10回産学技術交流マッチング定例会 (2008.2)

- 3. 三村秀和、超高精度X線ミラーの作製とその応用、第 62 回 物理学会秋季大会 シンポジウム 依頼講演 (2007.9)
- B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. H. Mimura, S. Handa, C. Morawe, H. Yokoyama, T. Kimura, S. Matsuyama, K. Yamauchi, Ray-tracing analysis in aberration of a laterally-graded multilayer mirror, Nuclear Instruments and Methods in Physics ResearchA, publish on-line (2010).

2 著書

[解説記事]

1. 三村秀和、山内和人、大森整、X 線自由電子レーザ集光ミラーの開発、精密工学会誌 29-32 (2009).

③学会発表

[招待講演]

- 1. 三村秀和、ミラー光学素子による硬X線ナノ集光システムの開発、第一回日本放射光学会若 手研究会 X線ナノ集光技術研究会 予稿集 27-28 (2009.8)
- 2. 三村秀和、放射光およびX線自由電子レーザー施設における集光光学系の開発、理研シンポジウム:第壱回「先進ものづくり技術によるアナライザーキーコンポーネント開発基盤の構築 状況」予稿集 5 (2008.8)

1. 研究課題名

高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる膜乳化

- 2. 氏名
 - 柳下 崇
- 3. 研究のねらい

ナノメータースケールでサイズが制御された単分散エマルションを効率的に作製する技術は, 医薬品, 化粧品, 食品等様々な分野において重要な課題とされている. とりわけ, 100nm 以下の 均一なサイズのエマルションを作製する技術の確立は, 医薬, 化粧品をはじめとするバイオ医療 分野において焦眉の課題である. 通常, エマルションの作製には, 攪拌や高圧ホモジナイザーな ど機械的な液滴せん断力を利用した乳化方法が用いられるが, これらの手法では単分散性に優 れた液滴形成を行うことは困難である. 従来技術では形成困難な単分散エマルションを得るため の手段として, 近年, 膜乳化法が提案されている. この手法によれば, 細孔径の均一な多孔質構 造材料を介して, 分散相を連続相中に押し出すことで, サイズの揃った液滴を作製することが可

能となる(図1). 加えて, 多孔質膜の細孔径を変 化させることで液滴サイズの制御も可能であるこ とが示されている. しかしながら, ナノメーターサイ ズの均一な細孔を有する乳化膜の入手が困難な ことから, 粒径 100nm 以下の単分散エマルション の作製は未だ実現されていない. 本研究では, ナ ノメータースケールの細孔が規則的に配列したホ ールアレー構造材料である高規則性陽極酸化ポ ーラスアルミナを膜乳化法の乳化膜に適用し, 微 細な単分散エマルションの作製と応用を目指し検 討を行った.





- 4. 研究成果
- 4. 1 単分散エマルションの形成と評価

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化により,サイズが制御された単分散エマルションの 形成が可能であるかを調べるために,細孔径の異なる膜乳化によって作製された液滴のサイズ

評価について検討を行った、貫通硬化処 理を施した陽極酸化ポーラスアルミナを乳 化膜として, 界面活性剤であるドデシル硫 酸ナトリウムを溶解した水相中に油相(トリ オレイン)を押し出すことで o/w (oil in water)エマルションの形成を行った.得ら れた液滴のサイズは,動的光散乱型の粒 度分布測定装置を用いて評価した. 図2に は、細孔径の異なるポーラスアルミナを用 いた膜乳化により得られた液滴のサイズ 測定結果を示す. 図より, 本手法で作製さ れた液滴はサイズ均一性に優れており, 用いる乳化膜の細孔径を変化させることに より、形成される液滴サイズをナノスケー ルで制御可能であることがわかった.また, 細孔径が 65nm のポーラスアルミナを用い





た場合では,得られた液滴の平均サイズは 95nm であったことから,本手法によって 100nm 以下の単分散液滴粒子の形成が可能であることが示された.

4.2 膜乳化法による単分散ポリマー微粒子の形成

膜乳化法で作製された液滴を反応場,もしくは鋳型として用いることで単分散固化粒子の形成 が可能になると考えられる.本研究では、ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより様々な

有機系、無機系固化粒子の作製を試みた、ここで は, 膜乳化法により単分散ポリマー微粒子の作 製を行った結果を示す. 図3には、本研究で得ら れた単分散ポリマー微粒子の典型的な SEM 像を 示す[1]. 光硬化性モノマーを分散相として膜乳化 を行った後,得られた液滴に紫外光を照射するこ とで液滴を重合固化させポリマー微粒子を形成し た、図3より、サイズの均一な球形のポリマー微 粒子が形成されている様子が観察された.動的 光散乱型粒度分布測定装置を用いた液滴サイズ の測定結果と、SEM 観察より測定した固化粒子 のサイズは良い対応を示しており,本プロセスで は, 膜乳化によって形成された液滴がサイズおよ び均一性を保持した状態で固化していることが確 認されている. 図4は, 細孔径の異なるポーラス アルミナを用いて得られるポリマー微粒子のサイ ズ制御を行った結果をまとめたものである. 図か ら、得られる微粒子の相対標準偏差はほぼ一定 であるのに対し、平均粒子径は乳化膜の細孔径 に依存して直線的に変化している様子が確認さ れた. このことから, 本手法は, ナノスケールでサ イズが高度に制御された単分散固化粒子の形成 法としても有効であることが分かった.



図3 膜乳化法で作製された単分散ポリマー微粒子



図4 乳化膜細孔径と微粒子サイズの関係

4.3 膜乳化法による単分散無機系微粒子の形成

膜乳化によって形成された単分散液滴粒子を鋳型とした,無機系固化粒子の作製についても検討を進めた.ここでは,分散相に無機系のゾルを用い,界面活性剤を添加した油相中に押し出すことで液滴粒子の形成を行った.得られたエマルションを加温し連続相中で液滴粒子の乾燥を行うことで,ゾルの凝集構造からなる無機系微粒子の形成を行った.その結果,サイズの均一な球形微粒子の形成が可能であることが確認された.また,本手法では,乳化膜に用いるポーラスア

ルミナの細孔径のほか、ゾル溶液の濃度を制御 することでも、微粒子サイズの制御が可能であ った.加えて、用いるゾルを変化させることで 様々な無機系材料からなる単分散球形粒子の 作製が可能であることも確認された.図5は、本 研究で得られた無機系微粒子を基板上に展開 し観察を行った結果である.示した試料は、 TiO2・ZrO・SiO2 ゾルを用いて作製した微粒子で あるが、サイズ均一性に優れていることから、基 板上で三角格子状に配列している様子が観察さ れた.本プロセスで得られた無機系微粒子は、 フォトニック結晶等の光学デバイスをはじめ、触 媒、電池材料など、様々な分野への応用が期待



図5 膜乳化法で作製された単分散無機系微粒子

できる.

4.4 ポーラスアルミナを用いたポリマーナノファイバーの連続形成

ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる単分散ポリマー微粒子の作製に関し検討した際に、ポーラスアルミナ膜を介してサイズの均一なポリマーナノファイバーを連続的に形成できることを見出したので、その結果について示す.ナノスケールでサイズが制御されたポリマーナノファイバーは、分離用フィルターや触媒担体、電子材料などをはじめ様々な分野への応用が期待できる機能性材料である.ナノファイバーの作製に関しては、これまでにも様々な方法が検討されてきているが、100nm以下のサイズのナノファイバーを高スループットで形成可能な手法は未だ確

立されていない、陽極酸化ポーラスアルミナは、 サイズの均一な細孔が高密度に配列した多孔 質材料であることから、これを口金としてファイ バーの連続形成が可能になれば、サイズの制 御されたナノファイバーを高スループットに形成 するための手法として期待できる.本実験では、 光硬化性モノマーを界面活性剤を溶解した水 相中に押し出しながら, 膜面に対して UV 光を 照射することにより、ポリマーナノファイバーの 連続形成を試みた(図6). 図7は、本検討で得 られた典型的なポリマーナノファイバーの SEM 像を示す.サイズの均一なファイバー状の構造 体が形成されている様子が観察できる、得られ たポリマーナノファイバーのサイズを測定した結 果, 直径のばらつきは 10%以下であることが確 認された、加えて、用いるポーラスアルミナの細 孔径を変化させることにより、得られるファイバ 一径の制御も可能であることが分かった.今回, 検討を行った最も微細な細孔径が 130nm のポ ーラスアルミナを用いた場合には, 直径 80nm のポリマーナノファイバーの作製が可能である ことが確認され,本手法が 100nm 以下のポリマ ーナノファイバーの作製法として有効であること が示された.



光硬化性モノマー ポリマーナノファイバー 図6 ポリマーナノファイバーの作製プロセス



図7 ポリマーナノファイバーの SEM 像

5. 自己評価

本研究では、既存の乳化技術では作製が困難な、ナノメータースケールでサイズが制御された 単分散液滴粒子の作製技術を確立することを最も重要な目的として検討を行った.この結果、乳 化膜として用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることで、サイズが制御された単分散液滴 粒子の作製が可能であり、細孔径を微細化させることで100nm以下の単分散エマルションの作製 も可能であることを明らかにすることができた.また、得られた液滴を反応場や鋳型として利用す ることにより、有機系材料や無機系材料からなる単分散固化粒子の形成も可能であることを確認 し、本手法が、単分散エマルションの作製法としてだけでなく、単分散固化粒子を高スループット で作製するための技術としての有用性も示すことができた.更には、本手法を実用的な技術に応 用展開するための予備的知見を得ることを目的として、ポーラスアルミナを用いた膜乳化技術の スケールアップに関しても検討を進め、本手法がサイズ均一性、制御性に優れたナノ微粒子の高 効率な製造技術として有望であることを示すことができた.得られた研究成果は、研究提案時の 目標に対して十分であるとは言えない点もあるが、3年半のさきがけ研究において、本プロセスの 基礎的技術の確立を行うことができたと考えている.

6. 研究総括の見解

ナノメータースケールの細孔が規則的に配列した高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを膜乳化 法に適用し、微細な単分散エマルションの作製とその応用を目指した。その結果、乳化膜として用 いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることでサイズが制御された単分散液滴粒子の作製が 可能であり、とくに細孔径が 65nm のポーラスアルミナを用いた場合は、液滴の平均サイズが 95nm であったことから、微細化することで 100nm 以下の単分散エマルションの作製が可能である ことを明らかにした。また得られた液滴を反応場や鋳型として利用することにより、有機系材料や 無機系材料からなる単分散固化粒子の形成も可能であることを確認し、単分散固化粒子を高ス ループットで作製するための技術としての有用性も示すことができた。本手法がサイズ均一性、制 御性に優れたナノ微粒子の高効率な製造技術として有望であることを示した意義は大きく、新しい 手法として高く評価できる。今後は、単分散ナノ粒子を用いた機能性デバイスの構築に期待した い。

7. 主な論文等

- T. Yanagishita, R. Fujimura, K. Nishio, and H. Masuda, Fabrication of Monodisperse Polymer Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Ordered Anodic Porous Alumina, Langmuir, **26**, 1516 (2010).
 - T. Yanagishita, R. Fujimura, K. Nishio, and H. Masuda, Preparation of Uniform-sized Polymer Nanofibers by Extrusive Spinning Using Ordered Anodic Porous Alumina, Chem. Lett. 39, 188 (2010).
- ②特許

研究期間累積件数:3件

- 1. 発明者: 益田秀樹,柳下崇,藤村涼子,西尾和之 発明の名称: 膜乳化法により形成される単分散エマルションおよびその製造方法ならび
 - にその方法を用いたポリマー微粒子およびコンポジット粒子の製造方法
 - 出 願 人:(財)神奈川科学技術アカデミー,(独)科学技術振興機構
 - 出 願 日:平成 20 年 2 月1日
- 2.発明者:益田秀樹,柳下崇,藤村涼子,西尾和之 発明の名称:凝集粒子の製造方法
 - 出願人:(財)神奈川科学技術アカデミー,(独)科学技術振興機構
 - 出 願 日:平成 20 年 2 月1日
- 3. 発明者:益田秀樹,柳下崇,藤村涼子 発明の名称:ファイバー状構造体及びその製造方法
 出願人:(財)神奈川科学技術アカデミー,(独)科学技術振興機構
 出願日:平成20年2月1日
- ③学会発表
 - 1. ポーラスアルミナを用いた膜乳化による単分散ポリマー微粒子の作製,第 60 回コロイ ドおよび界面化学討論会 2007 年 9 月,長野,藤村 涼子,柳下 崇,西尾 和之,益田 秀樹.
 - 2. ポーラスアルミナを用いたポリマーナノファイバーの連続形成, 第 61 回コロイドおよび 界面化学討論会, 2008 年 9 月, 九州, 柳下 崇, 藤村涼子, 西尾和之, 益田秀樹.
- 3. Preparation of monodisperse nanoparticles by membrane emulsification using highly ordered anodic porous alumina, T. Yanagishita, Y. Maejima, K. Nishio, and H. Masuda, 2009 MRS fall meeting, 2007 年 11 月, Boston

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの ①論文

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①学会発表

1. Preparation of monodisperse nanoparticles by membrane emulsification using anodic porous alumina, T. Yanagishita, R. Fujimura, K. Nishio, and H. Masuda, 2007 MRS fall meeting, 2007 年 11 月, Boston

2. 高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化,第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 2008 年 9 月,九州,前島有加里,柳下 崇,西尾和之,益田秀樹.