

# 研 究 報 告 書

## 「次世代磁気記録媒体に向けたナノ構造制御システムの構築」

研究タイプ: 5年型

研究期間: 平成20年10月～平成26年3月

研 究 者: 山内悠輔

### 1. 研究のねらい

ゼオライト・シリカゲルに代表されるような、ナノ空間を有するポーラス物質は、環境・エネルギー、光学、医療、エレクトロニクス、バイオなど、様々な分野での応用が期待されており、ナノテクノロジーのキーマテリアルの一つとして位置づけられている。メソポーラス物質は、2 nm 以上の細孔径を有するため、ゼオライトのようなマイクロポーラス物質(細孔径 1～2 nm 程度)と比較して、より嵩高い分子に対応することが可能である。さらに、メソポーラス物質は、規則的な細孔配列・高い表面積・大きな細孔容積などの特徴を有しており、今までにない新たな化学反応場を持つ材料として、触媒材料や吸着材料等への応用が活発に行われている。また、それらの組成も、シリカ系のみならず、金属、炭素、配位高分子と多様化している。

工業的な実用性の観点からメソポーラス物質を薄膜化することは極めて有用である。分子集合体の向きを自由に操り、メソ細孔を配向制御する技術の開発は、今後重要になってくる。特に、メソ細孔が基板に対し垂直に配向した薄膜(垂直配向性メソポーラスシリカ薄膜、図1)は、膜表面からの物質移動が可能であるため分離膜への応用が期待でき、またゲスト種がアクセスしやすくなるため触媒・吸着能の増大が見込める。垂直に細孔が配向した材料として陽極酸化ポーラスアルミナ(細孔系: 10～500 nm)があるが、メソポーラス物質の場合、より小さな細孔径(細孔系: 10 nm 以下)や高い細孔密度が期待でき、超高密度磁気記録媒体の基板材料としての応用展開が大いに期待できる。

本さがけ研究では、トップダウン方式の微細加工によって、鑄型となる分子集合体を適材適所で自己組織化させ、且つ、外場や Guide Growth の新しいコンセプトを利用し、分子集合体の向きを自在に操り、垂直配向のナノ空間を構築していき、それを用いた斬新な応用を展開することを目的とする。同時に、薄膜のみならず、粒子の集積化なども試み、異方的な物性の発現を実現させる。

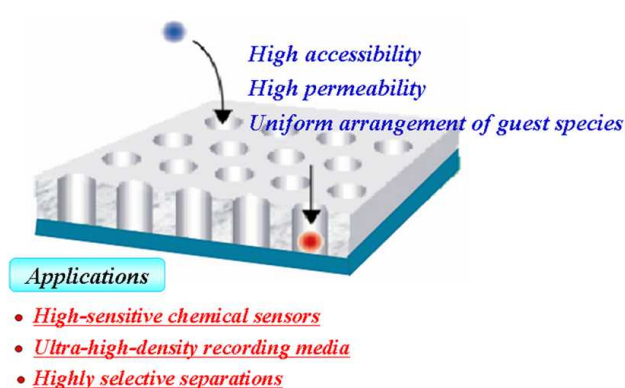


図1. 垂直配向性メソポーラス薄膜のイメージ図(利点と目指す応用)

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

従来トップダウン方式により、基板の所望の場所に自由に微細加工されてきたが、50nm 以下のサイズの精密加工は難しく、時間的・コスト的な観点からも、広範囲でのナノレベル微細加工は困難であった。一方、分子の自己組織化からなる集合体は、原子・分子サイズより一回り大きいサイズを有し、自発的に規則的に配列するという特徴がある。しかも、構成する分子の大きさを変えることで、集合体のサイズを 2～50nm 程度の範囲で精密に制御することができ、この集合体を鑄型として利用することで、メソスケール細孔を形成することができる。しかし、この手法の適用だけでは、所望の場所に作製することは不可能であり、デバイス作製の対象となるような巨視的なスケールでの集合体の配向制御は困難である。

本さがけ研究課題では、トップダウン方式の微細加工によって、鑄型となる集合体を適材適所で自己組織化させ、Guide Growth や外場の新しいコンセプトを提案し、集合体の向きを

自在に操り、新しい機能を創発するシステムを構築することが目的である。同時にナノ粒子にも着目し、それらの集積化も試みる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A: メソ細孔の配列・配向制御

本さがけ研究で提案してきた細孔の配列・配向制御技術は、基本的には従来知られている液晶の配向技術を利用したものである(図2)。メソポーラス物質が形成する前段階である界面活性剤の自己組織化現象に着目した。メソ細孔を作る鋳型、すなわちロッド状ミセルは異方的な形を有しており、そこに様々な外部因子を加えるとそれをきっかけに配向が誘起される。例えば、ポリカーボネートを用いて、表面に前駆溶液(シリカ種、界面活性剤含)を

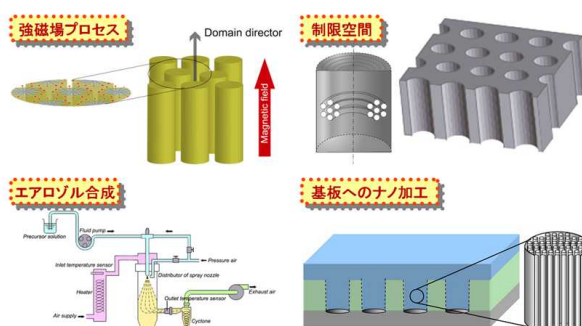


図2. これまで提案してきた細孔の配列・配向制御技術のまとめ

塗布し、逆側からアスピレーターで吸引した場合は、一方向の流れ場が生じる。この流れ場の方向と同じ方向にロッド状ミセルが配列していく。手法は異なるが、ラビングロータを用いた場合でも、流れ場が生じる向きに平行にメソ細孔が配列していく。界面活性剤からなる前駆溶液をシリコン基板上に塗布し、その後ラビングロータで溶液を引き伸ばす成膜法(ラビング法)を提案してきた。この場合、一次元メソ細孔は、ラビングの回転方向に配向する。

シリコン基板上に、電子線リソグラフィーを用いて、500 nm ピッチのパターンを作製し、その後、界面活性剤を含む前駆溶液を基板上にスピニングした場合には、パターンの長軸の方向に流れ場が生じることで、メソ細孔を基板全面で配列させることが可能となる。その後、レジストを除去し、図3に示す実験方法のように二段階のスピニングを経ることで、連続膜も得ることができる。XRD 測定や電子顕微鏡の結果から、パターンの方向にすべてメソ細孔が平行に配列していることがわかった。比較的大きな分子を用いた方が配向度は向上した。

また、上記とは異なり相転移の利用した方法も提案してきた。まず、三次元構造(1~3μm)有するメソポーラスアルミナ薄膜を合成し、アモルファス状態であった骨格を 1000℃の焼成で γ-アルミナ相へと結晶化させる。同時に、基板と垂直方向に薄膜が 60%以上収縮する。このような大きな異方的な収縮により、一列に並んでいる隣同士のメソ細孔が連結していく。最終的には、基板と垂直方向にメソ細孔が形成する。異なる界面活性剤なども用いて、配高度に与える影響を調査した結果、F127 を用いた場合が最も高い配向度が実現した。その他、二種類の金属アルコキシドを混ぜることで、アルミナとチタニアの複合酸化物も作成し、同様の構造転移を経由して、垂直配向性のメソポーラス薄膜を合成した。

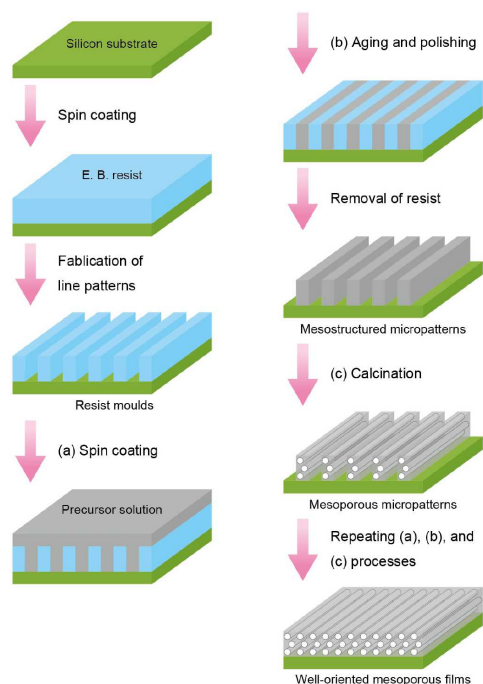


図3. 電子線リソグラフィーを用いたナノ細孔の配向制御

## 研究テーマB:異方性メソ細孔を用いた機能創発

まずは、メソポーラス薄膜を用いた電子ペーパーの作製を行った。導電性基板上に、基板から垂直に配向しているメソ細孔有する薄膜を作製し、電解質にロイコ染料を含有させ、Passive 型の電子ペーパーの作製を行った(図4)。溶液中に溶存するロイコ分子を電極基板上で、電気化学的に酸化還元を繰り返すことで、色を変化させ様々な絵や文字の表示した。比較のため、メソ構造のない通常の電極を用い、書き込み速度を変えて、表示された文字の明瞭さを比較した。その結果、メソポーラス電極は、高速で書き込みしても、鮮明な像が得られ、高解像な表示を実現させることができた。このように、垂直配向したナノ空間は、ロイコ分子を溶液中から取り込みやすい構造になっており、一旦細孔中に導入されたロイコ分子は細孔中に安定化し、基板面内方向へのドリフトを防ぐことが可能になっている。用いたメソ細孔の大きさは、10nm 程度であり、ゲストであるロイコ分子よりもサイズが十分に大きいため、外部からスムーズにアクセス可能である。そのため、高速で書き込みしても、鮮明な像が得られ、高解像な表示を実現させることができた。このような垂直配向性メソポーラス薄膜は、ゲスト種の外部からの高いアクセスビリティを実現できる細孔構造を有しており、高感度化学センサー・高活性電極材料などの幅広い応用展開が期待できる。

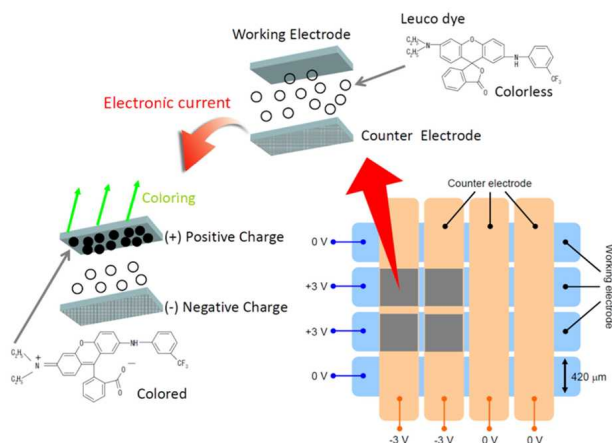


図4. 垂直配向性メソポーラス薄膜の電子ペーパーへの応用

次に、共役高分子を用いて、フォトルミネッセンスデバイスの作製を行った(図5)。偏光版を用いてレーザー光を入れた際、基板と垂直方向に偏光子を設定させたときに、最も強い発光強度が得られた。このような PL スペクトルの結果から、高分子鎖はメソ細孔の長軸に沿って配向していることがわかり、異方的なPL発光スペクトルが得られた。また、高分子鎖は細孔内へ毛細管現象で簡単に導入でき、それらはメソ細孔に沿うように、基板に対して垂直に配列することができる。このように配向性メソポーラス薄膜を基板として用いることで、高分子鎖を基板全面で異方的に配向させることが可能となった。

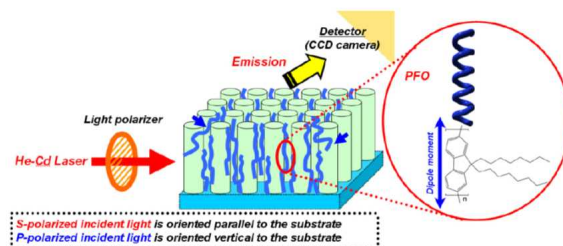


図5. 異方性ナノ空間を用いたフォトルミネッセンスデバイスの作製

また、電析法により、金属をメソ細孔内に導入することが可能となってきた。従来の溶液組成を参考にして、金属塩水溶液(電解液)を用意し、数時間基板をさせた後、電析法により金属をメソ細孔中に析出させた。第一段階として、磁性金属であるコバルトやニッケルをメソ細孔中に導入することを試みた。充填率は非常に低いものであったが、断面 TEM 結果より、金属は正確にメソ細孔中に埋め込まれていることが分かった。析出速度の影響を調査した結果、金属の析出速度が遅い場合には、金属の結晶が大きくなり、メソ細孔を壊しバルク金属が薄膜表面に露出した。一方、早い析出速度の場合は、充填率は高くなるものの、メソ細孔中に導入された金属は微結晶の集合のような形態をとっていた。メソ細孔中に導入された金属は、異方的な一次元ナノロッド状の形態を有しており、形状磁気異方性を発現する。基板前面でそれが実現させることにより、磁気的な異方性を巨視的なレベルで観察できる。このようなナノ空間を鋳型(mold)として用いるコンセプトは、極めて新しく、今後様々な機能性高分子や金属、合金に展開可能である。最終的なさきがけの研究ターゲットである磁性材料への展



開の指針を示すことができた。

### 3. 今後の展開

分子鋳型を用いて合成される垂直配向メソポーラス薄膜は、ゲスト種の外部からの高いアクセスビリティを実現できる細孔構造を有しており、高感度化学センサー・高活性電極材料などの幅広い応用展開が大いに期待できる。今までの一般的なナノ細孔材料とは異なり、本材料は垂直配向した細孔に起因する多くの利点を持っていると考えている。特に、最近の展開である磁気的な異方性の発現は興味深く、ニッケルをはじめ、コバルト・鉄、さらにはその合金と広範囲の金属を埋め込むことができ、今後組成をさらに変えることで磁化特性を精密に制御することができる。垂直磁気物性への応用のみならず、高選択性分離膜、高感度センサーなど様々な用途も考えられる。分離膜の応用を考えた際、細孔のサイズの制御が重要になってくるが、鋳型となる分子の大きさを変えることで、数 nm から 50 nm 程度の範囲で細孔のサイズを制御できる。比較的サイズの大きな生体高分子などターゲットにした分離も可能となるといえる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

個人的には、研究計画に沿って、順調に研究課題が達成されたと判断している。垂直配向した細孔を基板上に作製することにやや時間をとられてしまった結果、応用面の研究に十分に時間を費やせなかったのを少々後悔している。しかし、合成面においては、これまで基板の改質、細孔壁の結晶転移などを効果的に行うことで、配高度の高い垂直配向膜の合成に成功してきた。これらは、今までの手法ではなし得なかった配高度の高い薄膜であり、自信をもっている。応用面では、これらの薄膜のメソ細孔中に有機分子、共役高分子、磁性金属などを導入することで、非常にユニークな応用例を示すことができた。さきがけ終了後も、本テーマを続けていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

トップダウン方式の微細加工によって、鋳型となる集合体を自己組織化させ、Guide Growth や外場を制御することによって集合体の向きを自在に操り、新しい機能を発現するシステムを構築することを目的としている。同時にナノ粒子にも着目して、それらの集積化も試みている。従来トップダウン方式による微細加工では、50 nm 以下のサイズの精密加工は難しく、特に広範囲にナノレベルサイズを変化させた微細加工は困難であった。本方法のような分子の自己組織化によって形成された集合体を利用した構造体は、原子・分子サイズより一回り大きいサイズを自発的に規則的に配列制御して微細加工できるという特徴がある。本研究では A: メソ細孔の配列・配向制御、B: 異方性メソ細孔を用いた機能創発という二つの課題を中心に研究を推進した。

研究は全体として、きわめて順調にそして戦略的に推進され、高いレベルの成果が数多く達成されていて極めて高く評価できる。特に、基板の改質を効果的に行い、細孔壁の結晶転移などを有効に活用することによって配向度の高い垂直配向膜の合成に成功したことは特筆に値する。これは、従来の手法ではなし得なかった高配向性の薄膜であり、この薄膜のメソ細孔中に有機分子、共役高分子、磁性金属などを導入することによって、オリジナリティの極めて高い応用展開も示すことができた。これらの成果はトップクラスの学術雑誌に数多く論文や学会に発表したのみならず、その成果をメディアなどを通じて広く社会に訴えるなど、研究姿勢もまた高く評価され、研究者の今後の飛躍的發展が強く期待されるので、一層の継続的研究支援を続けることが望ましい。

### 5. 主な研究成果リスト(論文(原著論文)発表)

#### (1) 論文(原著論文)発表

1. Ming Hu, Alexei A. Belik, Masataka Imura, and Yusuke Yamauchi\*, Tailored Design of Multiple Nanoarchitectures in Metal-Cyanide Hybrid Coordination Polymers, J. Am. Chem.

Soc., 2013, 135, 384–391

2. Cuiling Li, Takaaki Sato, and Yusuke Yamauchi\*, Electrochemical Synthesis of One-Dimensional Mesoporous Pt Nanorods Using the Assembly of Surfactant Micelles in Confined Space, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 8050–8053.

3. Hamid Oveisi, Xiangfen Jiang, Masataka Imura, Yoshihiro Nemoto, Yasuhiro Sakamoto, and Yusuke Yamauchi\*, A Mesoporous  $\gamma$ -Alumina Film with Vertical Mesoporosity: The Unusual Conversion from a *Im-3m* Mesosstructure to Vertically Oriented  $\gamma$ -Alumina Nanowires, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 7410–7413.

4. Wu Weng, Tetsuya Higuchi, Masao Suzuki, Toshimi Fukuoka, Takeshi Shimomura, Masatoshi Ono, Logudurai Radhakrishnan, Hongjing Wang, Norihiro Suzuki, Hamid Oveisi, and Yusuke Yamauchi\*, A High-Speed Passive-Matrix Electrochromic Display Using a Mesoporous TiO<sub>2</sub> Electrode with Vertical Porosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3956–3959.

5. Yusuke Yamauchi\*, Masaki Komatsu, Minekazu Fuziwara, Yoshihiro Nemoto, Keisuke Sato, Tokihiko Yokoshima, Hiroaki Sukegawa, Kouichiro Inomata and Kazuyuki Kuroda, Ferromagnetic Mesosstructured Alloys: Design of Ordered Mesosstructured Alloys with Multicomponent Metals from Lyotropic Liquid Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7792–7797.

## (2) 特許出願

特許出願10件

### ① シート状発光体

・特願 2009-097564, 特開 2010-248325, 出願日: 2009-04-14

発明者: 佐藤慶介, 山内悠輔, 深田直樹

出願人: 物質・材料研究機構 (100%)

### ② 蛍光発光性シリコンナノ粒子とその製造方法

特願 2010-073977, 特開 2010-254972, 出願日: 2010-03-29

発明者: 佐藤慶介, 山内悠輔, 深田直樹

出願人: 物質・材料研究機構 (100%)

### ③ エレクトロクロミック表示デバイス

特願 2009-123863, 特開 2010-271561, 出願日: 2009-05-22

発明者: 山内悠輔, 翁武, 樋口徹也, 鈴木雅雄, 福岡敏美

出願人: 物質・材料研究機構 (50%), 船井電機新応用技術研究所 (50%)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### (1) 招待講演

① Invited lecture: The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-4)

“Shape- and Size-Controlled Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers and Their Thermal Conversion to Nanoporous Metal Oxides” Jeju, Korea (4–7 November, 2013)

② Invited lecture: The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)

“Functional Nanoporous Materials: Synthesis and Practical Applications”

Taipei, Taiwan (13–17 October, 2013)

③ Keynote lecture: 8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013)

“All-Metal Mesoporous Materials toward Electrochemical Applications”

Awaji Island, Kyogo (20–24 May, 2013)

④ Invited lecture: IUMRS-ICA 2011, 12th International Conference in Asia

“Rational Design of Nanoporous Platinum”

Taipei, Taiwan (19–22 September, 2011)

⑤ Keynote lecture: International Conference on Climate Change

“Design of Novel Mesoporous Materials”

Osmania University, India (9–11 Dec., 2010)

## (2) 受賞

① 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2013/4/8)

「機能性無機ナノ多孔体の合成と応用の研究」

② イギリス王立化学会 PCCP Prize (2013/2/7)

「Rational Synthesis of Nanoporous Platinum Particles with Multiple Architectures toward Highly Active Electrocatalysts」

③ 日本化学会賞 (第 63 回進歩賞) (2014/1/7)

「分子鑄型を用いたナノポーラス金属のテーラードデザイン」

## (3) プレスリリース

① 平成21年6月23日

物質・材料研究機構、科学技術振興機構

「白金ナノ金平糖: 微細構造を持つ白金ナノ粒子の開発に成功」

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20090623/index.html>

② 平成23年12月19日

物質・材料研究機構、科学技術振興機構

「新たな高機能性材料メソポーラス・プルシアンブルーの合成に成功」

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111219/index.html>