

研究課題別評価

1 研究課題名：ナノ空間ネットワークの構築による超集積場の創製

2 研究者氏名：大久保達也

研究員：Sajo P. Naik（研究期間 H. 15. 4～H. 18. 3）

研究員：Feifei Gao（研究期間 H. 16. 3～H. 18. 3）

3 研究のねらい：

人類の持続的な発展を支えていくためには、従来の機能を遙かに超えた機能性材料群の創出が不可欠である。従来の材料設計においては単一の階層の物質系が主たる対象とされてきたが、更なる高機能性を実現するためには、原子-分子-イオン-クラスターといった異なる階層の物質系を「形」を整えて「秩序よく配置・配列」すること、すなわち「超集積」することが必要である。本研究においては、異次元ナノ空間のヘテロ接合手法を確立することにより、ナノ空間ネットワークを構築すること、ならびに、このようなネットワーク中に階層の異なるゲストを超集積することで、これまでになかった高機能性材料・デバイスを創出することを目的とする。本研究の成果は、階層を超えた様々な物質系に対して、包括的な「超集積場」を提供するもの、ナノテクノロジーにおける発見をシステム化・デバイス化するものであり、その成果の及ぼす波及効果は新規産業分野創出のポテンシャルを有するものと考えられる。

4 研究成果：

本研究においては、ナノ空間材料の中で、高度な周期性を有するゼオライト及びメソポーラスシリカを素材に検討を進めた。

（1）ナノ空間の相を決定する因子の解明

ナノ空間材料は準安定相として生成するものがほとんどであるため、最終的に生成する相は速度論により支配される。生成相の制御のためには、組成や温度を押さえるだけでは不十分であり、プロセスの制御が不可欠となる。そのため、制御すべき因子が多く、多形制御が容易ではない。そこで、全体像をつかむため、ゼオライトに関しては非晶質前駆体の構造解析手法の開発を、メソポーラスシリカに関しては全体像の把握を行った。ゼオライトに関してはヘテロ原子の添加がシリケートのリング分布を変化させ、それらのリングがアルカリ金属あるいは有機構造規定剤(SDA)により組織させることがわかった。メソポーラスシリカに関しては、縮合と乾燥が相転移を逆方向に推進すること、しかしながら縮合が進行するとシリカが剛直となり、相転移が速度論的に凍結されることがわかった。俯瞰図を図1に示す。

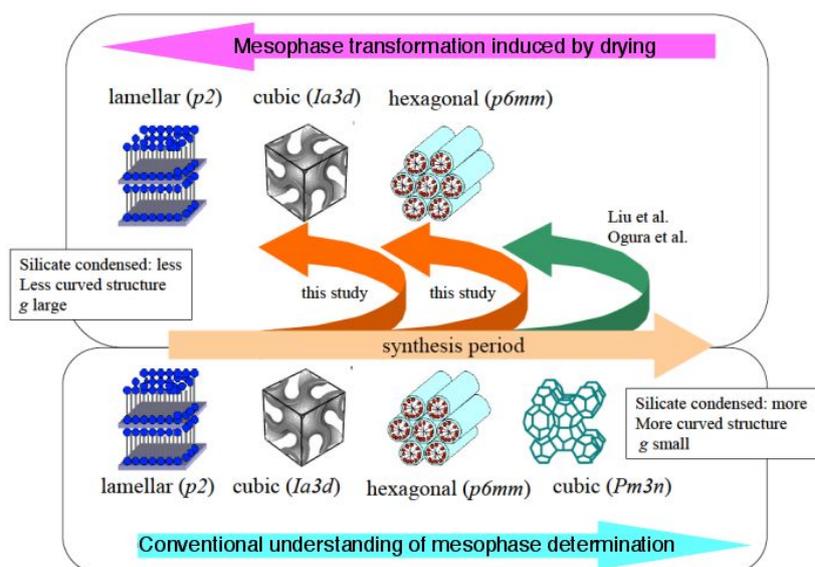


図1 メソポーラスシリカ相転移の俯瞰図

(2) ナノ空間の相及び配向制御手法の開発

上記のメカニズムを前提に相及び配向を精度良く制御する手法の開発を検討した。ゼオライトに関しては、液相エピタキシャル成長によりソーダライト（0次元）ーカンクリナイト（1次元）ーチャバザイト（3次元）の3つの構造をヘテロに成長させ、部分的にはあるが、ナノ空間の接合が形成できることを示した。

メソポーラスシリカに関しては図1の俯瞰図を踏まえて、相と配向を制御する手法の開発を検討した。製膜とこれらの制御を同時に達成することは困難であると考え、製膜後のポストトリートメント時に相転移を進行させる戦略をたて、シリカの縮合を抑えた条件で検討を進めた。これらの検討の中から、乾燥誘起相転移に加え、焼成時のSDAの部分分解により誘起される相転移を見いだした。この方法を用いると、直接製膜では形成が困難である3次元 $Ia3d$ 構造を有する薄膜を容易に製膜可能である(図2)。

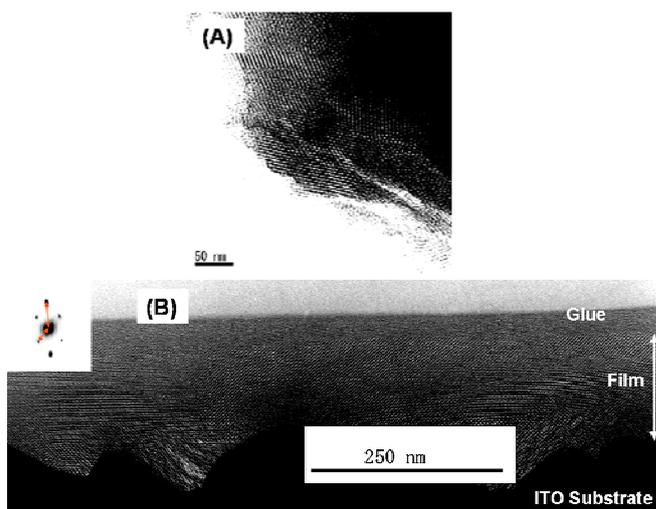


図2 相転移を用いた作製した $Ia3d$ 薄膜の TEM 像

また相転移に伴い粒界が減少し、配向をそろえながら、ドメインが拡大することを見いだした。相転移を部分的に進行させれば、ヘテロ接合構造が形成できることがわかった。

図1における乾燥に伴う水の除去はミセルとシリカの界面構造を変化させ、相転移を誘起する。これに対して図2の場合は、ミセルのコアの部分の分解に伴う構造変化が、相転移を誘起する。そこで、ミセルのコア構造を制御することで、相及び配向を制御する可能性に着目し、疎水性分子を添加した後、ポストトリートメントで除去することによる構造の変化を検討した。一連の疎水性分子の検討の中から、分子サイズの大きいトリイソプロピルベンゼン (TPIB) を添加した場合に、SDA 単独あるいは SDA-シリカ系では発現しない3次元構造を容易に形成できることを見いだした (図3)。薄膜の詳細な構造解析の結果、これまでは特殊な SDA を用いないと合成が困難であった $1m3m$ が形成され、乾燥に伴い膜厚方向に収縮することがわかった。構造解析の結果、空隙が非常に大きく、薄膜面内から高いアクセス性を有していることがわかった。

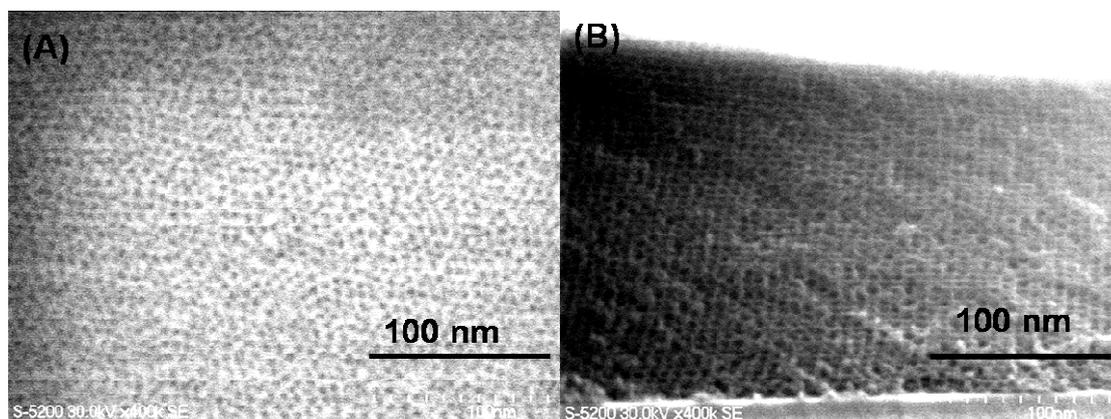


図3 疎水性分子添加により作製した薄膜の FE-SEM 像

(3) ナノ空間表面修飾法の開発

シリカ表面の化学的特性はシロキサン結合 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ の O と表面シラノール基 $\equiv\text{Si-O-H}$ の O-H により支配されている。これまでの表面修飾法はこのいずれかを利用するものであった。ナノ空間を集積場として利用するために、より多様な表面の化学的特性が必要となる。そこで、アンモニアと熱化学反応させることで、酸素の一部を窒素で置換し、メソポーラスオキシナイトライドを形成することを考えた (図4)。まず、粒子系で反応のスキームとそれに伴う細孔構造変化を検討した。その結果、反応温度を制御することで、様々な部分窒化表面を創出できることがわかった。シラノール基は弱酸であるが、窒化表面は塩基性を示す。そのため、有機ハロゲンとの反応による有機官能基の導入が可能であることが明らかとなった。さらに表面窒素を利用して、遷移金属イオンを配位・固定化できることを見いだした。遷移金属イオンをナノ空間表面に固定し、更に金属イオンに有機配位子を錯形成させることで、通常のシリカ上では実現することができなかった金属イオンと有機分子の集積が可能であることが示された。

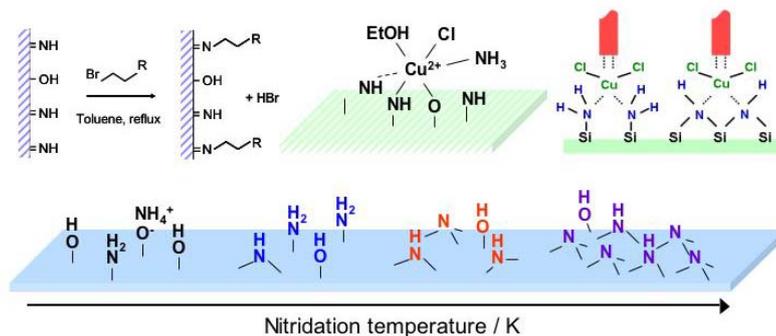


図4 熱窒化を經由した表面修飾

(4) ナノ空間の超集積場としての利用

以上の方法で作製した様々なナノ空間を利用して、ナノ構造体の超集積を検討した。

電極基板表面にメソポーラスシリカ薄膜を製膜後、Co ナノ粒子触媒を薄膜/基板界面に析出させ、これを成長端として、アルコールを原料とする CVD 法を用いて単層カーボンナノチューブ SWNT を合成した (図5)。非常に純度の高い SWNT の合成が可能で、SWNT はナノ空間をガイドとして、膜厚方向に配向成長した。

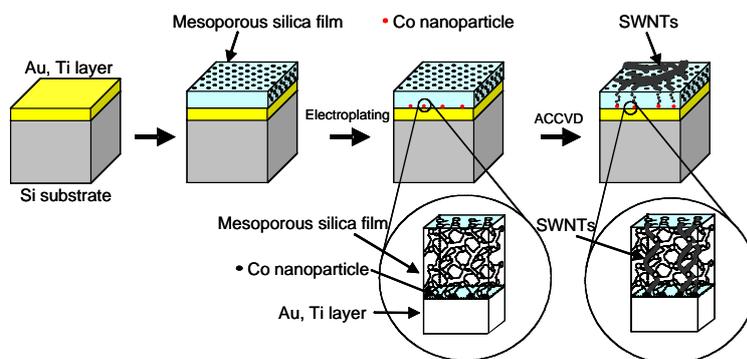


図5 メソポーラスシリカ中での SWNT 合成

I-V 特性を評価したところ、電子は電界放出によるものであることが確認できた。

電気メッキ法によりメソポーラスシリカ薄膜のナノ空間中に酸化亜鉛の半導体ナノ粒子の合成を行った。酸化亜鉛表面はシリカと界面を形成し、気相の酸素分子がアクセスできないため (図6)、予想よりも大きな電流が検出できた。そのため UV を照射すると、電流の増大が容易に検出可能であった。引き続き金を析出させることで、ショットキー型の接合の形成が確認できた。

アンモニアを用いて熱窒化により作製したメソポーラスオキシナイトライド粒子のナノ空間内表面に銅イオンを配位固定した後、有機配位子としてカルミン酸を導入した。これらを水溶液中に分散させて、pH を変化させたところ、pH に応答して色の変化が確認できた (図7)。さらにこれらを薄膜系で組み上げたところ、吸光度の変化から精度良く pH を検出することができた。

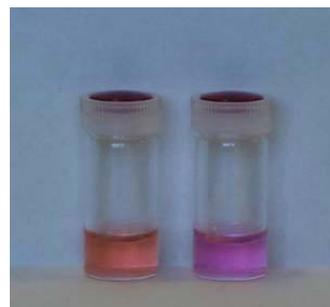
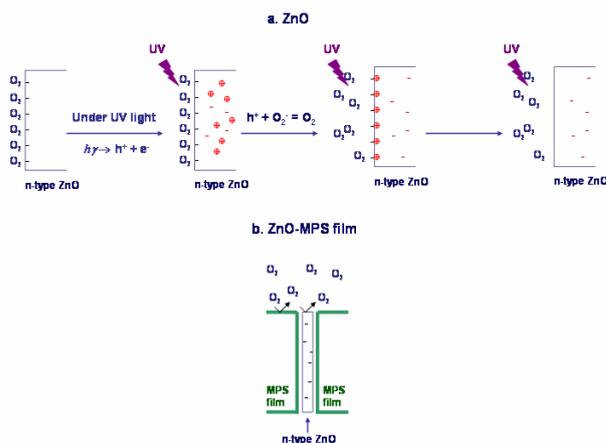


図7 NMPS-Cu-CAの色変化

図6 ナノ空間中の ZnO の状態

5 自己評価：

当初はゼオライトとメソポーラスシリカの2本立てで検討を進める予定であったが、ゼオライトに関しては、比較的早い段階で、配向の制御に成功し、部分的ではあるが、ヘテロ接合ならびにネットワーク構築を達成した。しかしながら、マイクロ空間は $\sim 2\text{nm}$ とサイズの制限があり、導入するゲストの制約が大きかった。そこで、メソポーラスシリカ薄膜に研究の中心を置くこととした。1次元ナノ空間を有する $\rho 6\text{mm}$ が基板に平行に配向し、膜表面に開口部を持たない薄膜が、当時は主として検討されていたが、ゲストの集積が目的であるため、3次元構造と1次元 $\rho 6\text{mm}$ の基板垂直配向に着目し研究を開始した。当初は試行錯誤的に検討を進めたが、再現性、制御性に問題があり、生成メカニズムに立ち戻り検討することが必要となった。そこで相を決定する因子を明確にするための検討を行い、全体像を把握し、俯瞰図を作成し、以後はこれに基づいて相及び配向の制御を検討した。その過程で乾燥誘起相転移に加え、SDA の部分分解に伴う相転移を見いだした。この方法を用いることで、大きなドメインを有する3次元配向膜の製膜に成功した。また俯瞰図に基づいて、添加物の添加によるミセル構造の制御を考え、疎水性分子の添加の検討を行った。その結果、前述のものとは異なる、空隙の大きな3次元構造を有する粒子及び薄膜の作製に成功した。並行して従来の酸化膜表面では実現できない機能導入を考え、窒化反応の検討を進めた。その結果、通常シリカでは実現できない窒素による金属イオンの配位固定と金属イオンへの有機配位子の導入による機能創出に成功した。これらのナノ空間中に、階層の異なるゲストを集積することで、電界放出デバイス、光センサー、pH センサーの構築が可能であることを示すことができた。

メソポーラスシリカ報告後10余年、多くの研究者が挑戦しながら誰もなしえなかった $\rho 6\text{mm}$ の基板垂直配向を、相転移を利用することで検討したが、これを実現することはできなかった。そのためメソ空間のネットワーク形成には至らなかった。

6 研究総括の見解：

シリカのネットワークを制御して自由自在にナノ空間ネットワークを制御するところまでは至らなかったが、メソポーラスシリカの相転移に関して各種の知見を得たことは評価できる。今後は、重要な応用に集中して制御すべきパラメーターを絞り込むことで、この手法の有効性を実証することが望まれる。当初は研究構想が曖昧であったが、着実に研究を進めることによっていくつか評価できる成果を挙げた。夢のある研究として今後の進展が期待される。

7 主な論文等：

論文 19 報

- 1) Toru Wakihara, Shigehiro Yamakita, Kumiko Iezumi and Tatsuya Okubo, Heteroepitaxial Growth of a Zeolite Film with a Patterned Surface-Texture, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12388-12389 (2003).
- 2) Masaru Ogura, Hayato Miyoshi, Sajo P. Naik and Tatsuya Okubo, Investigation on Phase Transformation of Mesoporous Silica during Drying for the Comprehensive Understanding of Mesophase Determination, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 10937-10944 (2004).
- 3) Naotaka Chino, Tatsuya Okubo, Nitridation Mechanism of Mesoporous Silica: SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 15-22 (2005).
- 4) Sajo P. Naik, Masaru Ogura, Hideshi Sasakura, Yukio Yamaguchi, Yukichi Sasaki and Tatsuya Okubo, Phase and Orientation Control of Mesoporous Silica Thin Film via Phase Transformation, *Thin Solid Films*, 495, 11-17 (2006).
- 5) Feifei Gao, Sajo P. Naik, Yukichi Sasaki and Tatsuya Okubo, Preparation and Optical Property of Nanosized ZnO Electrochemically Deposited in Mesoporous Silica Films, *Thin Solid Films*, 495, 68-72 (2006).

特許 1 報準備中

招待講演等 12 回

- 1) 大久保達也、ナノ空間ネットワークの構築による超集積場の構築に向けて、触媒学会第 92 回触媒討論会（徳島）、2003 年 9 月 20 日
- 2) Tatsuya Okubo, Sajo P. Naik and Masaru Ogura, Mesophase control of mesoporous silica films via phase transformation, Fifth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-5), Nagoya, January 26-28 (2005).
- 3) Tatsuya Okubo, SAXS/WAXS and HEXRD studies on nucleation and crystal growth of zeolites, American Chemical Society, 229th National Meeting, San Diego, March 13-17 (2005).

- 4) Tatsuya Okubo, Sajo P. Naik and Masaru Ogura, Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation, E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg, May 31–June 3 (2005).
- 5) Tatsuya Okubo, Phase and orientation control of mesoporous silica film by post-treatment, Gordon Research Conference on Zeolitic & Layered Materials, South Hadley (Mount Holyoke College) July 3–8, (2005).