

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006 年度～2009 年度
 課題番号：18350077
 研究課題名 (和文) 分子設計による自己組織化の制御とそれを利用した新規ナノ機能材料創製
 研究課題名 (英文) Control of self-assembly using molecular design and the fabrication of novel nanostructured materials
 研究代表者
 松本 睦良 (MATSUMOTO MUTSUYOSHI)
 東京理科大学・基礎工学部・教授
 研究者番号：00358053

研究成果の概要 (和文)：本研究課題では分子の自己組織化を利用したナノ物質創製を行い、その構造と機能を明らかにすることと、構造制御、機能制御を行うことによるナノ機能材料創製を目的とした。混合 LB 膜の構成成分の化学構造を系統的に変化させることにより、相分離構造を制御する因子を明らかにし、ナノスケールのパターン作製技術を開発した。またパターンを利用して作製したテンプレートを利用し、新規ナノ機能材料の創製に成功した。

研究成果の概要 (英文)：This project aimed at the fabrication of nanostructured materials using self-assembly, the clarification of the structures and functions of the nanostructured materials and the creation of novel nanostructured functionalized materials. The factors governing the phase-separated structures of mixed LB films were identified by changing the chemical structures of the components of the mixed LB films. This led to the development of a novel fabrication technique for nanoscale patterns. Templates were fabricated by using the mixed LB films and were used for the creation of novel nanostructured functionalized materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2007 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化、LB 膜、相分離、パターンニング

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初における混合 LB 膜の相分離を利用したパターン形成についての研究動向は以下のものであった。

(1) 疎水基として炭化水素のみを有する両親

媒性分子と、フッ化炭素を有する両親媒性分子の混合 LB 膜の相分離構造について報告されていた (T. Imae et al., *Langmuir*, 16, 612 (2000); K. Iimura et al., *Langmuir*, 18, 10183 (2002)) が、いずれもマイクロサイズ

の円盤状ドメインあるいはワイヤ構造が報告されている。私の研究室でも長鎖脂肪酸とフッ化炭素を有するカルボン酸の混合 LB 膜における相分離について研究を行い、ミクロンサイズの円盤状ドメインの形成を見出した(M. Matsumoto et al., *Langmuir*, 19, 2802 (2003))。いずれの研究においてもミクロンサイズの構造のみが形成している。

(2) LB 法と自己組織化膜法の組み合わせによりテンプレートを作製する研究は、両親媒性チオールと脂肪酸(C. Duschl et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1274(1994))、あるいは両親媒性シランカップリング剤と脂肪酸(S. Ge et al., *Langmuir*, 11, 1342(1995))の混合 LB 膜について報告されていたが、いずれも通常の見島構造を有するミクロンサイズの円盤状ドメイン構造が形成される。私の研究室においても両親媒性シランカップリング剤と脂肪酸の混合膜の相分離構造とテンプレート作製、そのテンプレートへの LB 法を用いた分子導入について報告した(M. Matsumoto et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 294, 31 (1997))。この時点ではやはりミクロンスケールの円盤状ドメイン形成を観察した。その後研究を進展させ、ナノスケールでのスレッド状の構造形成を報告した(M. Matsumoto et al., *Langmuir*, 20, 8728 (2004))。この論文ではパーフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤と脂肪酸の相分離混合 LB 膜を溶媒処理することにより、脂肪酸のみを選択的に除去し、テンプレート作製を行った。特に注目すべきは、予備的検討ではあるが、混合する分子の疎水基同士の相互作用をチューニングすることにより、ナノメートルサイズのドメイン形成に成功したことである。さらに LB 法で脂肪酸を転写すると元の脂肪酸の存在していた部分にのみ選択的に転写され、相分離構造が再生されることを明らかにした。

(3) 以上のように、私の研究室で見出した系以外では、ミクロンスケールのドメイン形成のみが報告されていた。

そこで、分子設計による分子間相互作用のチューニングおよび Langmuir 膜の散逸構造制御によるナノスケールでの相分離 LB 膜構造の制御に着手することにした。ナノスケールでの構造制御が可能となれば、その構造を利用したテンプレート作製、機能性物質導入をナノスケールで行うことが可能となる。このことはこれまでのミクロンスケールでの相分離の利用とは次元の異なる世界を切り開くことになる。また低分子を用いていることも大きな特徴となっている。高分子に比べて低分子の分子設計の方が容易であるので、ナノ構造制御も容易となるからである。

2. 研究の目的

本研究では自己組織化を利用したナノ物質創製を行い、その構造と機能を明らかにするとともに、構造制御、機能制御を行うことによる新規ナノ機能材料の設計と創製を目的とした。特に、分子設計による分子間相互作用のチューニングと散逸構造の制御に注目した。自己組織化は(平衡に近い)自己集合と、(平衡から遠い)散逸構造の両方の概念を含んでいる。材料作製過程においてはこれまで主に自己集合の観点が強調されてきた。分子間相互作用のチューニングもこの範疇に入る。しかし、現実には散逸構造の寄与も考慮すべきなので、LB 膜作製過程における自己組織化(自己集合、散逸構造)の役割を明らかにし、自己組織化を制御する因子を抽出する。さらに自己組織化の制御による材料設計と構築を行った。

3. 研究の方法

高配向性の分子超薄膜作製法である Langmuir-Blodgett (LB) 法と自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer)作製法の長所を組み合わせた手法を用いてナノ機能材料創製を行った。

(1) 分子設計による分子間相互作用のチューニングおよび Langmuir 膜の散逸構造制御による相分離 LB 膜構造の制御:

二次元の相分離構造制御のために、混合のエンタルピー変化が正で、小さい状況の実現を図った。疎水基に部分的にフッ化炭素鎖が導入されたハイブリッドカルボン酸

$C_mF_{2m-1}C_nH_{2n}COOH$ (FmHnA) と通常の長鎖脂肪酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ (HnA) の混合 LB 膜を作製し、その相分離構造と分子構造及び製膜条件の関係を詳細に検討することにより相分離構造の制御因子を明らかにした。この結果を基に、相分離構造の制御法を見いだした。また混合 LB 膜作製の際の成分としてシランカップリング剤 $C_fF_{2f-1}C_2H_4SiX_3$ (F_fH₂SiX; X=Cl, OCH₃, OC₂H₅) を用いた。長鎖脂肪酸とシランカップリング剤の二成分混合 LB 膜及び長鎖脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、シランカップリング剤の三成分混合 LB 膜を作製し、相分離構造制御を行った。さらに LB 膜の相分離構造の制御のためには、分子間相互作用のチューニングだけでは不十分なので、Langmuir 膜形成の際の散逸構造の寄与を考慮するため、分子を展開してから圧縮までの経過時間を変化させ、LB 膜を作製し、形成される相分離構造を明らかにした。

(2) テンプレート作製:

二次元パターンニング用のテンプレートを作製するために、基板と共有結合を形成可能なシランカップリング剤を含む混合 LB 膜を作製した。この LB 膜を加熱処理するとシランカップリング剤のみが基板と共有結合を形成し、続く溶媒処理により長鎖脂肪酸

and/or ハイブリッドカルボン酸が選択的に除去されるので、テンプレート作製が可能となった。重要なことは、相分離LB膜の構造がそのままテンプレートに反映されることである。つまり、相分離LB膜の構造制御により、望みのサイズ、形状のパターンを有するテンプレートが作製できる。

(3) 自己組織化膜の反応性評価：

末端に官能基を有する自己組織化膜を作製し、その官能基の化学反応性に関する基本的知見をAFM、分光的手段を用いて明らかにした。

(4) テンプレートへの物質導入（新規ナノ機能材料創製）：

作製したテンプレートのナノ構造に別の物質を導入した。テンプレートの基板としてシリコンウエハー（酸化膜付）、石英ガラスなどを用いるので、テンプレートのナノ構造を認識できる物質、導入法を用いた。具体的にはLB法、キャスト法などを用いて有機機能性分子の導入を行った。また末端に官能基を有するシランカップリング剤を自己組織化膜法で導入し、その官能基を利用した金微粒子の導入及び導入した金微粒子を触媒として、無電解メッキを用いて銅ナノワイヤの作製を行った。

4. 研究成果

(1) 分子設計による分子間相互作用のチューニングおよびLangmuir膜の散逸構造制御による相分離LB膜構造の制御：

擬二次元系のLangmuir膜、Langmuir-Blodgett (LB)膜においては、二種類以上の製膜分子を混合することにより、しばしば相分離構造が出現する。相分離により形成されるドメインのサイズと形状は線張力と双極子-双極子相互作用の兼ね合いにより決定される。前者は大きく丸いドメインの形成を有利にし、後者は斥力なので、伸張したand/or小さいドメインの形成を有利とする。本研究では、分子間相互作用の調整により、相分離構造の制御を行った。

まず二次元相分離構造の研究のために、H17AとF8H10Aの混合LB膜の構造を検討した。この混合物の表面圧-面積曲線を測定したところ、加減則に従うことが分かった。このことは、混合Langmuir膜は相分離あるいは理想混合の状態であることを示す。固体基板に1層転写し混合LB膜を作製し、IRスペクトルを測定したところ、H17Aのモル分率 t とともに $\nu_a(\text{CH}_2)$ 、 $\nu_s(\text{CH}_2)$ の強度 $I(t)$ が増加した。分子A(=H17A)とB(=F8H10A)の混合系において、相分離あるいは理想混合状態で $I(t)$ は次式で表される。

$$I(t) = \{tA_A I_A + (1-t)A_B I_B\} / \{tA_A + (1-t)A_B\}$$

但し、 A_A と A_B はそれぞれ分子A, Bの純粋LB膜

の分子面積であり、 I_A と I_B はそれぞれ分子A, Bの純粋LB膜のIRの強度である。上の式を変形すると次式となる。

$$1/\{I(t)-I_0\} = t/I_0(k_2-k_1)+k_1/I_0(k_2-k_1)$$

但し、 $I_0 = (A_A I_A - A_B I_B) / (A_A - A_B)$, $k_1 = A_B / (A_A - A_B)$, $k_2 = A_B I_B / (A_A I_A - A_B I_B)$ である。実際に得られたデータを元に、 $1/\{I(t) - I_0\}$ を t に対してプロットするといずれのピークについても直線が得られた。このことは分子を混合しても分子配向が変化しないことを示す。

次にHkA ($k = 17, 19, 21$)とF8H10Aの1:1混合LB膜を作製しAFM観察を行ったところ、いずれもナノワイヤが形成し、ナノワイヤの幅は k の値とともに増加した。さらにH17AとFmHnAの混合LB膜では、 $m+n < 16$ の時はマイクロメートルスケールのドメイン、 $m+n \geq 16$ の時はF6H10Aを除き、ナノスケールのドメインが形成した。この結果について考察する。

①分子構造が線張力に与える効果 サイズの等しい N_A 個の分子Aと N_B 個の分子B ($N_A+N_B = N$)が二次元で混合する格子モデルを考える。混合ギブスエネルギーは $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ で与えられる。分子Aと分子Bが隣接すると $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{AB}} - (\epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{BB}})/2$ のエネルギー変化が生じる。

分子が均一に混合している場合、1個の分子の回りに隣接している分子の数を z とすると、1個の分子Aの回りに接触している分子Bの数は zN_B/N である。A-B対の総数は $N_A z N_B / N = Nz x_A x_B$ となる。そのため混合エンタルピーは $\Delta H_{\text{mix}} = Nz x_A x_B \Delta \epsilon$ となるので、混合ギブスエネルギーは次式で表される。

$$\Delta G_{\text{mix}} = N \{z x_A x_B \Delta \epsilon + k_B T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)\}$$

長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の疎水部分の構造の変化が ΔG_{mix} に与える効果 $\Delta(\Delta G_{\text{mix}})$ を考慮する。単純化して分散相互作用の変化のみを考える。まず長鎖脂肪酸の炭化水素鎖長 k の増加が混合ギブスエネルギーに与える効果 $\Delta_k(\Delta G_{\text{mix}})$ を考慮する。分子Aを長鎖脂肪酸、分子Bをハイブリッドカルボン酸とする。AFM像は長鎖脂肪酸がハイブリッドカルボン酸よりも高い表面を形成することを示しているので、炭化水素鎖長 k が増加してもヘテロ相互作用はほとんど変化しないと考えられる。

$$\Delta_k(\Delta G_{\text{mix}}) = Nz x_A x_B \Delta_k(\Delta \epsilon) \cong -(1/2) Nz x_A x_B \Delta_k \epsilon_{\text{AA}} > 0$$

炭化水素鎖長 k の増加に伴いホモ相互作用が減少し、その分、混合ギブスエネルギーが増加する。つまり、炭化水素鎖長 k の増加に伴い線張力が増加し、ドメイン境界長の総和が減少することになる。

次にハイブリッドカルボン酸の炭化水素鎖長 n の混合ギブスエネルギーに与える効果 $\Delta_n(\Delta G_{\text{mix}})$ を考慮する。炭化水素鎖長 n の増加は両方の相互作用に、増加したメチレン基同士の分散相互作用に基づく変化をもたらすので次式が成立する。

$$\Delta_n(\Delta G_{mix}) \cong (1/2) N_{Z_{X_A} X_B} \Delta_r \epsilon_{BB} < 0$$

炭化水素鎖長 n の増加に伴い、混合ギブスエネルギーが減少する。つまり炭化水素鎖長 n の増加に伴い線張力が減少し、ドメイン境界長の総和が増加することになる。

ハイブリッドカルボン酸のフッ化炭素鎖長 m の混合ギブスエネルギーに与える効果 $\Delta_m(\Delta G_{mix})$ を考慮する。フッ化炭素鎖長 m の増加は、増加したジフルオロメチレン基間の分散相互作用に基づくホモ相互作用の減少と、増加したジフルオロメチレン基と長鎖脂肪酸のメチレン基間の相互作用に基づくヘテロ相互作用の減少をもたらす。炭化水素鎖とフッ化炭素鎖の分散相互作用は負であり、やはり負の値のフッ化炭素鎖同士の分散相互作用よりも小さいので次式が成立する。

$$\Delta_m(\Delta G_{mix}) < (1/2) N_{Z_{X_A} X_B} \Delta_m \epsilon_{BB} < 0$$

フッ化炭素鎖長 m の増加に伴い、混合ギブスエネルギーが減少し、二成分が混合しやすくなる。つまり、フッ化炭素鎖長 m の増加に伴い線張力が減少し、ドメイン境界長の総和が増加することになる。

②分子構造が双極子-双極子相互作用に与える効果 ドメイン内部での双極子-双極子相互作用がナノ構造の形成の際には支配的になると考えられる。そのため長鎖脂肪酸の分子長が、長鎖脂肪酸間の双極子-双極子相互作用に与える効果のみを考える。このことは H17A と FmHnA の混合系では双極子-双極子相互作用は一定と近似できることを意味する。次に HkA と F8H10A の混合系について考える。カルボキシル基に由来する双極子 μ_{COOH} の層とメチル基に由来する双極子 μ_{CH_3} の層の距離が、 k の変化に伴い 1nm 以下だけ変化すると考える。 μ_{COOH} 同士、 μ_{CH_3} 同士の相互作用は k の値に依存しない。 μ_{COOH} と μ_{CH_3} の層との相互作用を考える。端部効果を見捨ると μ_{CH_3} の層は膜の法線方向に一樣な電界をつくるので、この電界と μ_{COOH} の相互作用は k の値に依存しない。

以上の結果は、単純なモデルを用いて長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の疎水基の構造が相分離構造に与える効果を定性的に説明できることを示している。

次に、脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、両親媒性シランカップリング剤からなる 3 成分混合 LB 膜の相分離構造を検討した。この 3 成分混合 LB 膜においても分子間相互作用の制御によりマイクロメートルからナノメートルスケールの相分離構造を制御できることが明らかとなった。

また新規シランカップリング剤を合成し、長鎖脂肪酸との二成分混合 LB 膜においてもナノ構造を有する二次元構造を作製することが可能となった。

さらに相分離構造に対する散逸構造の役割を解明するために、水面上に分子を展開し

てから圧縮するまでの経過時間を変化させ、LB 膜を作製したところ、相分離構造が経過時間に強く依存することが分かった。このことは水面上に分子を展開した後、圧縮までの間に分子の集合状態が変化することを示している。

(2) テンプレート作製：

上で検討した相分離 LB 膜の内、成分としてシランカップリング剤を含む膜では、加熱処理によりシランカップリング剤のみが基板と共有結合を形成し、続く溶媒処理により長鎖脂肪酸 and/or ハイブリッドカルボン酸が選択的に除去されるので、テンプレート作製が可能となった。このことから、相分離 LB 膜の構造がそのままテンプレートに反映されるので、相分離 LB 膜の構造制御により、望みのサイズ、形状のパターンを有するテンプレートの作製が可能となった。

(3) 自己組織化膜の反応性評価：

末端にアミノ基を有する自己組織化膜を固体基板上に作製し、カルボン酸との反応によるアミド結合形成をモデル反応として、自己組織化膜の反応性に関する基礎的知見を得た。自己組織化膜に固定されている官能基は、溶液中ほどの反応性を示さないことが分かった。

(4) テンプレートへの物質導入（新規ナノ機能材料創製）：

作製したテンプレートのナノ構造を利用して新規ナノ機能材料を創製した。具体的には光機能を有する両親媒性分子及び有機機能性分子の導入を行った。特に、この鋳型を利用して、色素からなる二次元パターンを作製したところ、このようにパターン化された色素の電子状態はバルクの薄膜中のそれとは異なり、そのため異なる光学特性を有することがわかった。

また、末端に官能基を有するシランカップリング剤をテンプレート上に自己組織化膜法で導入し、その官能基と金微粒子との相互作用を利用して、テンプレートに金微粒子を整列させることができた。さらに、金微粒子を触媒として、銅の無電解メッキを行い、銅ナノワイヤの作製に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① S. Watanabe, H. Shibata, F. Sakamoto, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Directed Self-Assembly of Gold Nanoparticles and Gold Thin Films on Micro- and Nanopatterned Templates Fabricated from Mixed Phase-Separated Langmuir-Blodgett Films, J. Mater.

- Chem., 査読有, 19 巻, 2009, 6796-6803
- ② H. Kimura, S. Watanabe, H. Shibata, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Phase-Separated Structures of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid and Hybrid Carboxylic Acid, J. Phys. Chem. B, 査読有, 112 巻, 2008, 15313-15319
- ③ S. Watanabe, T. Kimura, T. Sato, H. Shibata, F. Sakamoto, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Micro- and Nano-Patterned Copper Structures Using Directed Self-Assembly on Templates Fabricated from Phase-Separated Mixed Langmuir-Blodgett Films, Langmuir, 査読有, 24 巻, 2008, 8735-8741
- ④ T. Mazaki, H. Shibata, Y. Kondo, N. Yoshino, M. Matsumoto, Nanowire Formation in Two-Component Mixed Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid and Silane-Coupling Agent, Chem. Lett., 査読有, 37 巻, 2008, 480-481
- ⑤ M. Matsumoto, S. Watanabe, K. Tanaka, H. Kimura, M. Kasahara, H. Shibata, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, Y. Kondo, N. Yoshino, Control of Two-Dimensional Nanopatterns by Adjusting Intermolecular Interactions, Adv. Mater., 査読有, 19 巻, 2007, 3668-3671
- ⑥ M. Matsumoto, Photoreactions and Lateral Patterning in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films, The Chemical Record, 査読有, 7 巻, 2007, 69-77

[学会発表] (計 60 件)

- ① 片山寛、脂肪酸とシランカップリング剤からなる混合 LB 膜の相分離構造、第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム、2009 年 12 月 9 日、横浜
- ② M. Matsumoto, Phase-Separated Structures of Mixed Langmuir-Blodgett Films Consisting of Fatty Acid, Hybrid Carboxylic Acid and Silane-Coupling Agent, 17th International Symposium on Surfactants in Solution, 2008 年 8 月 17-22 日, ベルリン (ドイツ)
- ③ H. Katayama, Phase-Separated Structures of Two-Component Mixed Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid and Silane-Coupling Agent, 17th International Symposium on Surfactants in Solution, 2008 年 8 月 17-22 日, ベルリン (ドイツ)
- ④ 松本睦良、長鎖脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、シランカップリング剤からなる混合 LB 膜の相分離構造、2008 年度色材研究

発表会, 2008 年 9 月 11-12 日、名古屋市工業研究所

- ⑤ S. Watanabe, Two-Dimensional Nanopatterns Using Templates Fabricated from Phase-Separated LB Films, 12th International Conference on Organized Molecular Films, 2007 年 7 月 1-5 日, Krakow (ポーランド)
- ⑥ 間崎卓明、フッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤の合成と薄膜形成の詳細、第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム、2007 年 12 月 7-9 日、日本大学 (船橋)

[図書] (計 3 件)

- ① 松本睦良、株式会社エヌ・ティー・エス、自己組織化ハンドブック、2009 年, p. 92-96
- ② M. Matsumoto, American Scientific Publishers, Bottom-up Nanofabrication Volume 5 Organized Films, 2009, p. 161-181
- ③ 松本睦良、フロンティア出版、自己組織化ナノマテリアル—フロントランナー 85 人が語るナノテクノロジーの新潮流—、2007 年, p. 131-136

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 睦良 (MATSUMOTO MUTSUYOSHI)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号: 00358053