

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19710105

研究課題名（和文） 自己支持性を有する機能性ナノ薄膜の創製とその機能

研究課題名（英文） Fabrication of functional Nanomembranes

研究代表者

渡邊 宏臣 (WATANABE HIROHMI)

独立行政法人理化学研究所・次世代ナノパターニング研究チーム・研究員

研究者番号：30373385

研究成果の概要：ナノ厚でありながら大面積である“自己支持性巨大ナノ薄膜”を、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を始め、アクリル樹脂やビニル樹脂、有機-無機ハイブリッド樹脂など、様々な材料から創製することに成功した。その物理物性は、測定の結果、バルクでのそれと同様であり、例えば可撓性に富んだウレタン樹脂からは、可撓性に富んだナノメンブレンが得られた。そしてこれらのナノメンブレンを用いて、機能性ナノマテリアルとしての展開を図った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ薄膜・ナノ材料・自己支持性・熱硬化性樹脂・架橋構造・有機-無機ハイブリッド材料

## 1. 研究開始当初の背景

自己支持性 (基板を取り除いてもその形態を保つことができること) を有し、かつ膜厚が数nm～数十nmの超薄膜であるナノメンブレンは、次世代のグリーンプロセスを支える分離プロセスに大きく寄与するものと考えられており、またマイクロ化学プロセスやMEMSに不可欠な機能要素としても、重要な役割を果たすことが期待されている。この素材の持つ最大の特徴は、一次元のみがナノサイズで他の二次元がマクロであるという“ナ

ノとマクロの両方の構造を併せ持つ”点にあり、つまりナノメンブレンは、ナノ材料でありながらマクロな材料として取り扱うことができる。これは二次元あるいは三次元的にナノサイズであるナノ微粒子やナノロッド、ナノチューブなどの他のナノマテリアルとは一線を画している。この優位性を最大限にアピールするためには、当然の事ながら大面積の創製が必須となる。しかしながら“ナノメートル厚”であり、かつ“大面積”であるということは、その両立が難しい条件である。これ

は、膜の厚みが薄くなるに伴い、応力の集中に耐えられなくなり、これが膜の欠陥を引き起こし、結果として大面積を得ることが困難となるためである。そのため、これまでのナノメンブレンの多くは、“ナノ厚だがマクロな材料として取り扱えない程の小さなサイズ”か、“面積は大きいナノの効果が期待されない数 100 nmの厚膜”といったものに留まっており、従ってナノメンブレンの特色が発揮されない材料となっている。

## 2. 研究の目的

本研究は、マクロなナノ材料というナノメンブレン由来の特徴を存分に発揮するため、巨大面積（具体的には厚さが数十ナノメートルでありながらセンチ角以上の大きさ）を有するナノメンブレンの創製を様々な材料から行うこと、およびその機能化を行うこと目的としている。大面積のナノ薄膜創製に主として必要なのは、内部応力に耐えうる強靱な構造である。それを最初に達成した方法は、2種の分子ネットワークが互いに絡み合う、いわゆるIPN構造の利用であり、同じ研究室のリチャード博士らによって報告されている。しかしこれらは、特殊な作製法を必要とし、また溶媒耐性に乏しいなど、実用性にも欠けていた。そこで、本研究では、IPNのような高密度架橋構造を有する様々な素材を用いて、高密度架橋構造の有用性の証明およびコンセプトの一般化をまず始めに試みる。さらには、得られたナノメンブレンに、異種材料の複合化や膜構造のデザインを行うことによる、目的に応じた多様な機能をもつ**機能性ナノマテリアルとしての展開**を図ることを目的としている。

## 3. 研究の方法

一般的なナノメンブレン作製手順を図1に示す。ナノメンブレンは、(i) 基板への犠牲層の形成、(ii) 続くスピコート法によるポリマーナノ薄膜層（ポリマーナノシート）の形成、(iii) 加熱処理や光照射による架橋網目構造の発現、(iv) 犠牲層の除去によるポリマーナノシートの剥離、(v) 自己支持性の発現、という単純な5つのステップを経ることにより得る。ナノメンブレンは、数々の高密度架橋化合物から得られるが、材料によって架橋構造を発現する機構が異なる。例えばエポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂は、加熱処理によって架橋反応が誘起され、高密度の網目構造を形成する。一方、アクリル樹脂やビニル樹脂などは、ポリマーナノ薄膜層の作製を行った後、窒素雰囲気下で光照射を行うことにより、内包した光開始剤よりラジカル重合反応がおこり、架橋構造が形成される。有機-無機ハイブリッド型材料は、有機-無機間の共有結合をポリマーナノ薄膜層形成

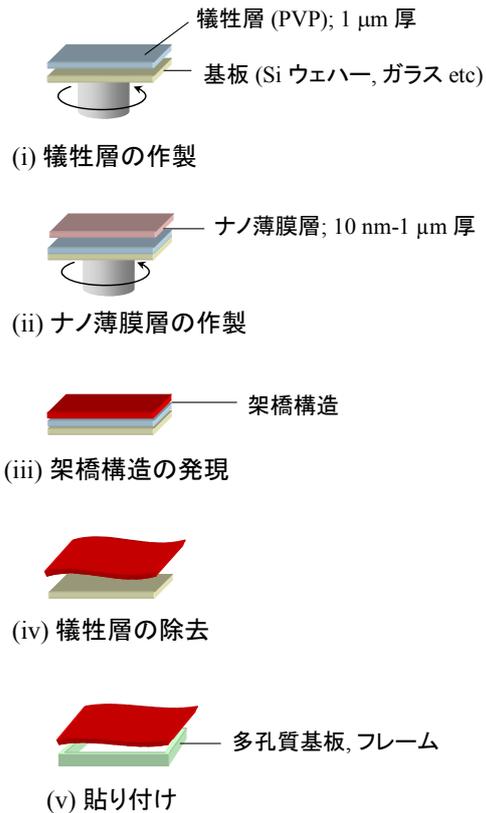


図1 ナノメンブレンの作製手順

の前の段階、すなわち塗布溶液調整の段階において形成させ、その後のスピコートによる薄膜層作製と続く加熱処理を行うにより、金属アルコキシドのゾルゲル反応が起こり、ネットワーク構造が形成される。このように、材料に合った手法により架橋構造を発現させ、その後、犠牲層を除去することによりナノ薄膜層の単離を行った。単離されたナノ薄膜は、陽極酸化アルミナなどの多孔質基板や、シリコンウェハなどのマイクロに平らな基板、あるいはOリングなどのフレームに貼り付けて空気中に取り出し、その後、物性評価などを行った。具体的には、機械的特性の一つである“極限引っ張り強度”および“極限伸び”については、穴の空いた金属板 (1 mmφ) に自己支持性ナノメンブレンを貼り付け、その後、裏面から空気を加圧することによりナノ薄膜を膨潤させ、その様子を光学顕微鏡で観察し、その時の圧力との関係式より求めた (バルジ法)。さらには、ナノメンブレンをPDMS (polydimethylsiloxane)基板に貼り付け、それを圧縮することにより発生するシワの波長をやはり光学顕微鏡で観察し、ヤング率として算出した (座屈法)。電気特性については、例えば絶縁性については、ナノメンブレンをITO基板の上に貼り付け、縦軸方向のリーク電流を測定することによって評価を行った。導電性については、膜面内の導電性

として評価を行った。

得られたナノ薄膜を機能化する手法としては、(i) 機能性化合物自体を薄膜化する、(ii) 機能性分子を内包する、(iii) 機能性層を自己支持層の上に作製する、(iv) 階層構造を創ることによりその空間的配置による空間機能を創製する、などの手法が挙げられる。単純な例として、絶縁物質をナノ薄膜化することにより絶縁ナノフィルムを、導電性層を表面に作製することによって導電膜を、それぞれ作製した。

#### 4. 研究成果

エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂は、加熱処理によって架橋反応が誘起され、高密度の網目構造を形成する。そのため、これら熱硬化性樹脂の機械的強度は、架橋前のそれよりも優れたものとなることが知られている。そこで、まず始めに市販のエポキシ樹脂を用いてナノ薄膜の創製を試みたところ、得られた薄膜は、エタノールなどの有機溶媒中で、25 cm<sup>2</sup>程度の大きさでも安定に存在し、丈夫でかつ適度の柔軟性を示した(図2)。また、ハンドリング性に優れており、例えば、この薄膜を溶液中においてマイクロピ

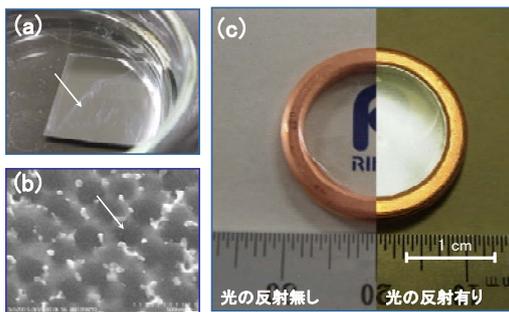


図2 エポキシナノメンブレン;(a) エタノール中、(b) SEM表面写真、(c) 空気中

ペットで吸い込み、そして別の溶媒中に吐き出した後、ピンセットを用いて元の広がった状態に復元するといったことも、薄膜に損傷を与えることなく可能であった。剥離させた薄膜は、大気中においても安定であり、そのサイズは3 cm<sup>2</sup>程度までは破けることなく得られた。ナノ薄膜は超薄膜であるため、直接観察することは不可能であるが、光の反射によってその存在が確認される。SEMを用いて観察したところ、その断面観察から厚みは20 nm程度で均一であり、また上面からの観察では欠陥の無いユニフォームな膜であることがわかった。膜厚についてはスピニングの条件を変えることにより10 nm-1 μm程度まで可変であるが、興味深いことに100 nmを超えるナノメンブレンは板のように固そうであったのに対し、数10 nmのナノメンブレンは陽極酸化アルミナの表面の凹凸が

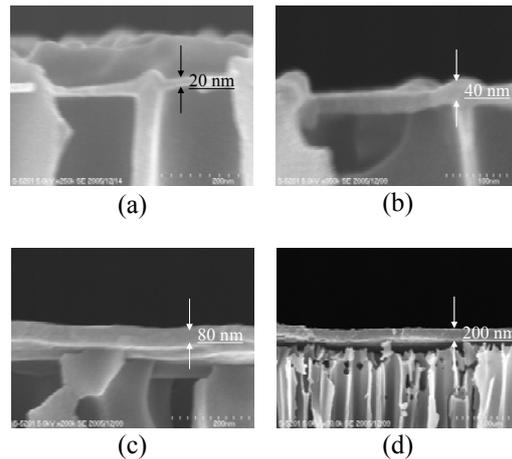


図3 SEM断面写真

確認されるほどの十分な柔軟性を示した(図3)。

同様な手法で、メラミン樹脂、フタル酸樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂についてもナノ薄膜化に成功した。さらには高密度架橋の有効性は、熱硬化性樹脂以外の素材でも証明され、例えば光ラジカル重合などにより架橋構造が発現されるアクリル樹脂からも、安定なナノ膜が作製された。この中で高密度架橋を引き起こすテトラアクリル型のアクリル樹脂(PETA)のみならず、ジアクリルの低密度架橋のアクリル樹脂(Kayarad R-280)からもナノ薄膜が得られたのは、大変に興味深い結果である。これは、Kayarad R-280の持つ剛直なビスフェノール骨格が優れた機械的強度を生み出し、これが巨大ナノ薄膜の創製につながったものと思われる。ビニル樹脂についても同様に、光ラジカル重合によりナノメンブレンが作製された。さらにはエポキシ樹脂とシランカップリング剤からなるハイブリッド材料からもナノ薄膜が創製されている。興味深いことに、この薄膜は、焼成あるいはHF処理を行って、有機あるいは無機成分を取り除いたとしても、その自己支持性が失われることはなかった。このことは、有機・無機成分がナノレベルで複合していることに由来し、TEM観察の結果とも一致する。XPSの結果からは、得られたナノメンブレンのエポキシ樹脂とシランカップリング剤の比率は、シード比と対応が取れており、その幅はシード比で1:2から2:1までと、かなり広く比率を変化できることが確認された。

得られたナノメンブレンの物理物性測定を行ったところ、その値はバルクのそれを反映していた。例えば可撓性に富んだウレタン樹脂のナノ薄膜は、バルクと同様に可撓性に富んでおり、バルジテストより求めた極限引っ張り強度や極限伸び、あるいは座屈法によ

り求めたヤング率などに反映されていた(表1)。そしてそれらの値は、直接的な比較では無いものの、バルクの値と同程度であるこ

表1 ナノメンブレンの機械的物性

素材	膜厚 [nm] <sup>a</sup>	極限引張り強度 [MPa] <sup>b</sup>	極限伸び [%] <sup>b</sup>	ヤング率 [GPa] <sup>c</sup>
Epoxy-Amine	24 ± 2	22	0.2	0.35
Melamine	25 ± 2	18	1.6	1.4
Phthalic	19 ± 1	12	3.7	1.2
Urethane	20 ± 3	> 10 <sup>d</sup>	> 33.6 <sup>d</sup>	2.8
Acrylate (R280)	22 ± 2	160	0.25	8.0
Acrylate (PETA)	28 ± 3	78	1.8	3.9
Epoxy-SiO <sub>2</sub>	48 ± 2	33	2.6	6.8

a SEM観察より決定。b バルジテストより算出。c 座屈法より算出。  
d プラスチック化により測定が不能。

とが確認された。電気特性についても、バルクでの特性が反映され、例えばエポキシ樹脂の絶縁性は薄膜化されても保たれており、エポキシナノメンブレンの電気抵抗は  $3.79 \times 10^{11} [\Omega \cdot \text{cm}]$  と優れた絶縁性を示した。ナノメンブレンはフィルムシールのような張り替えが可能であるため、これらの絶縁性ナノメンブレンは、半導体の封止シールなどのアプリケーション展開が大いに期待される。ところで、物質由来と言われる物理物性が数 10 nm オーダーでは保たれているという今回の知見は、機能化の手法について大変有用な手がかりを示している。つまり、素材を変えることにより、必要とされる物理物性を有したナノメンブレンを容易に得ることができ、そしてその選択は、これまでのバルクで培われた膨大な知見を参考にすることができることを示している。

また、これらのナノメンブレンは他の化合物との複合性にも富んでおり、例えばカーボン粒子を重量で 50% 加えた場合でも、機械的強度の低下は生じるものの、その自己支持性に影響はなく、大面積のナノ薄膜が創製される。このことから、機能性分子を内包する手法によっても、有用な機能化が可能であることが容易に想像される。さらには、機能層を自己支持性層の上に作製することによっても機能化は実現される。この方法を用いて、導電性ナノメンブレンの作製を実際に試みた。具体的には、自己支持性ナノフィルム上にナノ厚の導電層を作製し、そのまま支持体から剥離することにより複合フィルムを得た。その電気的特性の測定結果からは、このフィルムは横方向には電気が流れるが、縦方向は絶縁性という面白い異方フィルムであることが解った。この、自己支持性は丈夫な架橋層によって、その機能は機能層でという、“機能分離型のナノメンブレン”は、ナノメンブレンの安直な機能化手法として大変有用であるといえる。

以上のように、本研究によって、ナノメンブレンは様々な架橋性材料から創製されることが確認された。他の材料、例えば機械的強度が高いが架橋構造を有さない素材(例えば高分子量PSやPMMA)などでは、ナノメンブレン化は可能であるものの、外的な圧力に弱いなど実用的ではなく、架橋構造の必要性は疑う余地はない。この事実は明白ではあるものの、より理論的な解釈の必要性があるものと思われ、今後の課題である。また、その機能性として、本研究でも幾つか提案し、簡単なモデルとして研究を行ったが、更なる異種材料の複合化や膜構造のデザインを行うことにより、目的に応じた多様な機能をもつ機能性ナノマテリアルとしての展開が可能である。そしてこの巨大ナノメンブレンは、生体二分子膜にできるだけ近い薄膜でありながらもマクロなサイズを持ち、強度も十分であることから、薄膜化効果や、表面・界面効果など“ナノの領域で初めて発現しうる新機能や複合的な高次機能が、直接的に取り扱えるナノマテリアル”として発展していくものと期待される。

## 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 11 件)

<すべて査読有り>

- ① Watanabe, H.; Muto, E.; Ohzono, T.; Nakao, A.; Kunitake, T. “Giant Nanomembrane of Covalently-Hybridized Epoxy Resin and Silica”, *J. Mater. Chem.*, (B819213H) *in press*.
- ② Watanabe, H.; Ohzono, T.; Kunitake, T. “Fabrication of a large nanomembrane from multifunctional acrylate”, *Polymer J*, 40, 4, 379-382, **2008**.
- ③ Watanabe, H.; Kunitake, T. “A Large, Free-Standing Membrane of Epoxy Resin with 20-nm Thickness”, *Adv Mater.*, **2007**, 19, 909-912.
- ④ Watanabe, H.; Ohzono, T.; Kunitake, T. “Fabrication of large, robust nanomembranes from diverse, cross-linked polymeric materials”, *Macromolecules*, 40, 1369-1371, **2007**.

- ⑤ Watanabe, H.; Vendamme, R.; Kunitake, T. “Development of Fabrication of Giant Nanomembrane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 433-440, **2007**.
- ⑥ Ohzono, T.; Watanabe, H.; Vendamme, R.; Kamaga, C.; Kunitake, T.; Ishihara, T.; Shimomura, M. “Nanolithography-assisted self-organized microwrinkles”, *Adv. Mater.*, 19, 3229, **2007**.
- ⑦ Li, Y.; Kunitake, T.; Onoue, S.; Muto, E.; Watanabe, H.; “Fabrication of large, free-standing nanofilms of platinum and platinum-palladium alloy”, *Chem. Lett.*, 36, 288-289, **2007**.
- ⑧ 渡邊宏臣, 國武豊喜, 「巨大ナノ膜の進歩」、膜, 33, 4, 130-138, **2008**.
- ⑨ 渡邊宏臣, 國武豊喜, 「ナノの厚みとマクロの面積をもつ『巨大ナノ薄膜』の開発」ポリファイル, 44, 28-30, **2007**.
- ⑩ 渡邊宏臣, Richard Vendamme, 國武豊喜 「巨大ナノ薄膜を開発」 高圧ガス, 44, 40-41, **2007**.
- ⑪ 渡邊宏臣, 國武豊喜, 「マクロな取り扱いができる『巨大ナノ薄膜』の開発」コンバーテック, 35, 12, 64-67, **2007**.

[学会発表] (計 04 件)

- ① (招待講演) 渡邊宏臣 「大面積ナノ薄膜と機能性」、機能性材料展 2008、2008 年 2 月 14 日 (東京)
- ② (依頼発表) 渡邊宏臣 「ナノの厚みとマクロの面積をもつ“ナノ薄膜”の創成とその物性」、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19 日 (名古屋)
- ③ 渡邊宏臣、有機-無機ハイブリッド型巨大ナノ薄膜の創成」、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 20 日 (名古屋)
- ④ 渡邊宏臣 「自己支持性ポリマーナノ薄膜の創製」、第 56 回高分子学会年次大会、2007 年 5 月 24 日-26 日 (名古屋)

[図書] (計 02 件)

- ① Watanabe, H.; Kunitake, T. “Giant Free-standing Nanomembrane”, *Handbook*

*of Nanophysics*, Sattler, K. Ed.; Taylor & Francis, UK, **2008**, 30pp, in press

- ② 國武豊喜監修: 「超分子サイエンス」エヌ・ティーエス出版、**2008**, 2 章 3 節 7, 7pp.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 宏臣 (WATANABE HIROHMI)

独立行政法人理化学研究所・次世代ナノパターンニング研究チーム・研究員

研究者番号 : 30373385