

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19760466

研究課題名（和文） スマート結晶パターンニング基板の開発

研究課題名（英文） Fabrication of smart crystal patterned substrates

研究代表者

手嶋 勝弥 (Teshima Katsuya)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：00402131

研究成果の概要：本研究では、バイオミメティック(生物模倣)やバイオミネラリゼーション(生物無機物化)概念を導入した環境融合プロセスにより、微細構造制御した表面をもつ機能性結晶層(薄膜)の作製に成功した。特に、ゲルマトリックス中での拡散を利用したゲル法とマイクロミストの着弾を利用した超音波噴霧熱分解法により、さまざまな基板表面に、リン酸塩、タングステン酸塩、チタン酸塩などのスマートナノ・マイクロ結晶層のパターンを形成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：無機材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶工学，結晶成長，表面・界面物性，超薄膜，複合材料・物性

## 1. 研究開始当初の背景

1930 年代に、材料表面の形状が濡れ性に影響を及ぼすことが報告されて以来、表面組成と形状を制御した超はっ水材料の作製や超はっ水/超親水パターン形成に関する研究は多数報告されている。その他では、超はっ水/超親水のエネルギー差を利用して粒子を配列することに注力されている。本研究は、超はっ水/超親水デザインテンプレートの応用研究と同じ範疇に含まれるが、デザインテンプレートの作製にバイオミメティック概念を導入した独自技術であり、Nature Materials などでも紹介された。そのデザイ

ンプレートを高品質なナノ結晶育成のための化学反応場として応用する研究は、本研究が世界初であり、他に例を見ない。一方単純酸化物や複酸化物のバルク結晶育成研究では、引き上げ法をはじめ、さまざまな方法が既に確立され、産業の発展に寄与している。基板上に目的結晶層を直接堆積させる場合には、PVD や CVD などのドライプロセスが頻繁に利用されているが、高品質な結晶を育成することは非常に困難である。本研究で提案するゲル法、超音波ミスト法あるいはその複合方法による基板上への直接結晶成長に関する研究例は皆無であり、先駆的であると

いえる。

結晶育成技術は、半導体や光などのエレクトロニクス産業をはじめとするすべての生産活動分野において、重要な基盤技術の一つである。現在の微細加工技術はトップダウン方式が主流であり、汎用的手法である光微細加工技術は電子回路の高集積化をめざして進化を続け、現在ではナノリソグラフィ領域に達している。しかし、ナノ領域で加工するためには超高額設備が必要となるだけでなく、トップダウン方式による微細化限界も見えている。ボトムアップ方式の一種である本研究の高品質ナノ・マイクロ結晶育成手法は、デザイン化したナノ・マイクロ結晶複合化基板を低コストで創製することが可能である。その結果、低コスト材料供給が望まれる、クリーンエネルギーデバイス、環境機能デバイス、各種センシングデバイスなど、ナノ・マイクロデバイスの産業化を推進すると期待できる。

## 2. 研究の目的

ナノ・マイクロ単結晶を各種基板上に三次元デザインし、産業用デバイスとしての新機能を発現する複合基板の創成をめざす。特に、バイオミメティック(生物模倣)やバイオミネラリゼーション(生物無機物化)概念を導入した環境融合プロセスにより、超はっ水/超親水デザインテンプレートを化学反応場とする基板上に、構造制御した機能性ナノ・マイクロ結晶を創成する。

上述のネイチャーミメティック技術としては、蓮の葉の表面状態や自然界での物質配列現象を利用したデザインテンプレートの作製、あるいは海中での無機結晶成長を利用したゲル法を活用する。目的とするスマート結晶種には、生体材料、環境浄化材料あるいは蛍光体材料として利用できるリン酸塩、新エネルギー材料や光触媒材料として利用できるタングステン酸塩やチタン酸塩などを選択した。また、結晶パターンを作製する基板として、半導体分野で使用されるシリコン(Si)基板、バイオ・蛍光体・光触媒分野で使用される透明サファイア( $Al_2O_3$ )・石英( $SiO_2$ )基板あるいはバイオ・環境機能(新エネルギー・浄化)分野で使用されるポリマー基板を選択した。

## 3. 研究の方法

本研究のスマート結晶パターンニング基板は、(a)デザインテンプレートの作製と(b)機能性ナノ・マイクロ結晶の育成の二段階プロセスからなる。(a)デザインテンプレートの作製では、(1)エリア制限ゲルマトリックスと(2)ポリマー微粒子リソグラフィ技術を活用した。いずれの技術も、機能性結晶をビルドアップする技術として期待できる。

### (1) エリア制限ゲルマトリックスの作製

寒天やゼラチンなどのゲル物質の着弾をはっ水/親水パターン表面で制御することで、結晶育成の反応場となるデザイン化したゲルマトリックスを形成した(図1:モデル図)。

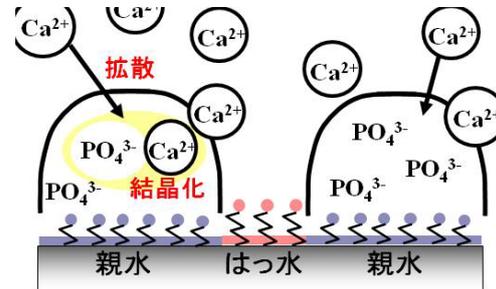


図1 化学反応場としてのゲルパターン

はっ水/親水パターン表面の作製には、事前研究にて作製技術の確立できている“自己組織化単分子膜の真空紫外(VUV)光リソグラフィ”を利用した。本研究で採用した寒天やゼラチンゲルは、図1のように、親水領域にのみ、そのマトリックスを形成する。このゲルマトリックス中で結晶を育成することで、任意領域での結晶成長が可能となる。

### (2) ポリマー微粒子リソグラフィ

(1)は基板表面の化学的性質を制御することでテンプレートを作製する方法であるのに対し、(2)は基板表面をポリマー微粒子により物理的に覆うことで、結晶成長できる領域を制限(デザイン)する方法である。図2に、ポリスチレン(PS)微粒子の二次元コロイド結晶テンプレートを示す。六方細密充填されたPS微粒子の間隙で結晶が成長する。最終的にPS微粒子を取り除くことで、カップ状あるいはピラー状の結晶層が得られる。

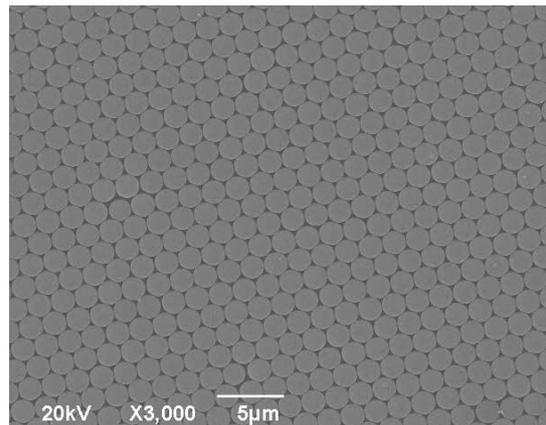


図2 PS微粒子二次元コロイド結晶

このように作製したデザインテンプレートを利用し、(b)機能性ナノ・マイクロ結晶の育成を試みた。結晶育成手法として、(3)ゲル法と(4)超音波噴霧熱分解(マイクロミスト)法を用いた(以下に詳述)。

### (3) ゲル法による機能性結晶の育成

ゲル法の場合、ゲルマトリックス中へ拡散したイオン種の反応により、結晶が成長する。本研究では特に、生体材料や環境浄化材料として活用されているリン酸カルシウム(アパタイト系化合物, 図 1)および蛍光材料やセンシング材料として期待されている希土類元素含有リン酸塩の育成をめざした。これらの結晶成長の制御因子として、ゲルマトリックス構造(ゲル種やマトリックス密度など), 出発原料の組成や濃度, 反応系内の pH などがあげられる。本研究では, さまざまな結晶成長条件を用いることで, 成長する結晶種, その形状やサイズなどを制御した。たとえば, 水酸アパタイトを育成する場合, 図 1 のように, 寒天ゲルマトリックス (0.5 mass%) 中にリン酸イオン(出発原料; 1 M リン酸二水素アンモニウムなど)を閉じ込めておき, 外部からカルシウムイオン(出発原料; 1 M 硝酸カルシウム四水和物)を浸透させることで目的結晶を育成した。

### (4) 超音波噴霧熱分解法による結晶の育成

超音波噴霧熱分解法の場合, 二次元コロイド結晶テンプレート(図 2)表面に, 原料ミストを噴霧することで, テンプレート間隙に前駆体(アモルファス)薄膜を形成した(図 3)。

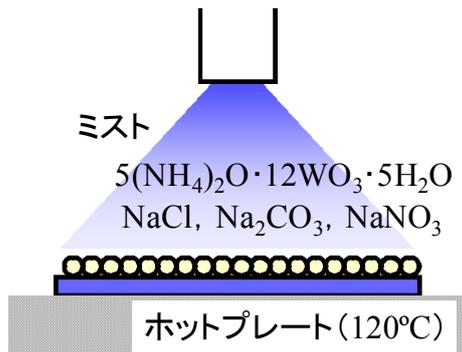


図 3 超音波噴霧熱分解法による薄膜作製

加熱によってテンプレートを除去(あるいは有機溶媒により溶解)し, 規則的なポーラス薄膜を作製した。さらに, アモルファス薄膜をさまざまなエネルギーで結晶化し, 微細構造制御した結晶薄膜を作製した。本研究では, タングステン酸塩やチタン酸塩化合物の結晶薄膜の作製をめざした。特に, 結晶薄膜の構造をデザインするために, テンプレート種, 出発原料組成や濃度, 加熱温度などを制御した。たとえば, タングステン酸ナトリウム層(図 3)を作製する場合,  $5.0 \times 10^{-3}$  M のタングステン酸アンモニウムパラ五水和物水溶液と  $3.2 \times 10^{-2}$  M の NaCl 水溶液の混合溶液をマイクロミスト化して 120°C の PS テンプレート上に噴霧することでアモルファス薄膜を形成した。その後, 400°C で加熱することで, PS テンプレートを除去し, 薄膜を結晶化した。

## 4. 研究成果

本研究は, エリア制限ゲルマトリックスを利用したゲル法とポリマー微粒子リソグラフィを利用した噴霧熱分解法の 2 種類の方法によるスマート結晶パターン化基板の作製に関する。個々を以下に詳述する。

はじめに, ゲル法では, はっ水/親水テンプレートを用いて寒天ゲルをパターンニングし, そのゲルマトリックス中でさまざまな結晶育成を試みた。図 4 に, Si 基板上での寒天ゲルパターン(ライン&スペース)を示す。このように, はっ水/親水テンプレートを使用することで, 寒天ゲルをパターンニングすることに成功した。ここではライン&スペース (100&200  $\mu\text{m}$ )を示しているが, 他の線幅や他の形状(ドットマトリックスなど)のゲルパターンを形成できることも確認済みである。

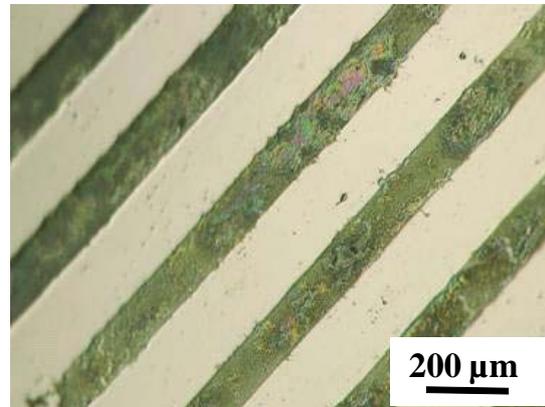


図 4 Si 基板上での寒天ゲルパターン(緑色部分:ゲル, 白色部分:Si)

本研究では, ゲルマトリックス中で育成する結晶種としてリン酸カルシウム(アパタイト, バイオマテリアル)とリン酸イッテルビウム:エルビウム(アップコンバージョン蛍光体)を初期ターゲットとして選択した。これらのリン酸塩結晶の場合, リン酸イオン源をゲルマトリックス中に封入した。図 5 に, Si 基板上に形成した繊維状水酸アパタイト(HAp)結晶パターンとその拡大図を示す。

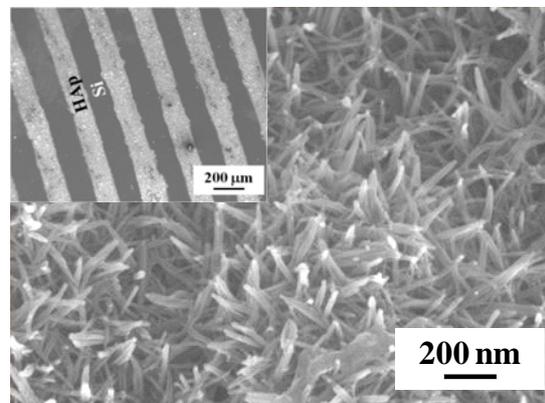


図 5 Si 基板上での繊維状 HAp 結晶パターン

ゲルマトリックスの存在する部分でのみ、結晶が成長している様子を観察できる(図 5 左上)。個々のラインは、無数の繊維状 HAp 結晶からなることがわかる。HAp 結晶育成では、ゲルマトリックスの密度や使用する基板種が結晶成長に大きく影響した。ゲルマトリックス濃度を増加(0.5 から 1.0 mass%)すると、自形の発達した六角柱状の HAp 結晶が成長した(図 6 左)。一方、基板を Si からポリエチレンテレフタレート(PET)に変更すると、複数の鱗片状リン酸カルシウム結晶(オクタリン酸カルシウム;HAp 前駆体など)が成長した(図 6 右)。

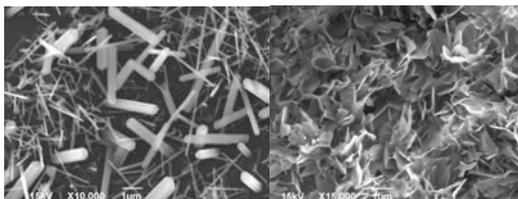


図 6 さまざまなリン酸カルシウム結晶

さらに、アップコンバージョン発光するパターン化基板の作製をめざし、希土類元素を添加したリン酸塩( $\text{YbPO}_4:\text{Er}$ )結晶を育成した。図 7 に、Si 基板上に形成した  $\text{YbPO}_4:\text{Er}$  結晶パターンとその拡大図を示す。結晶性の向上による発光強度の増大を目的とし、この基板を  $1100^\circ\text{C}$ にて 10 時間アニーリングした。

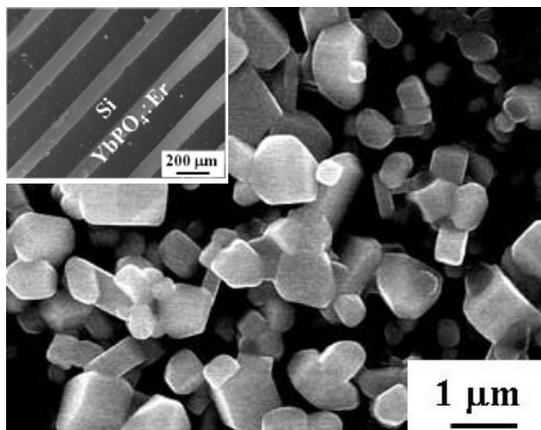


図 7  $\text{YbPO}_4:\text{Er}$  結晶パターン

この結晶は、980 nm の近赤外光照射により、緑色発光(アップコンバージョン発光)することが知られている。本研究で作製した結晶パターン基板でも、緑色発光の様子が観察できた。

つぎに、超音波噴霧熱分解法では、二次元コロイド結晶テンプレート(図 2)を用いたタングステン酸塩結晶パターンの形成を試みた。図 8 に、PS テンプレート除去後のタングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ )結晶パターンを示す。PS テンプレートに依存したハニカム構造を形成できている様子が良くわかる。

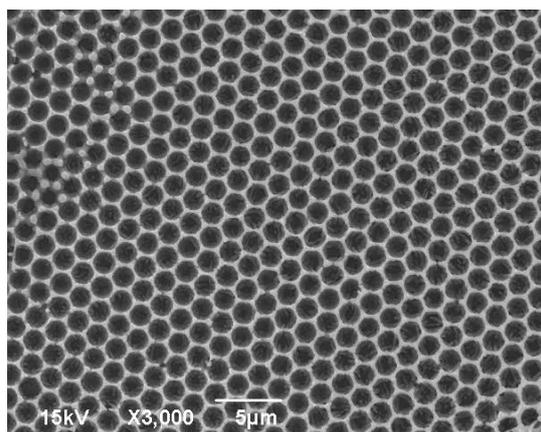


図 8  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  結晶のハニカムパターン

育成条件を制御することで、この結晶層の構造を制御できる。たとえば、PS テンプレート除去時のアニーリング時間の増加とともに、ハニカム構造を形成する結晶壁の形態が、なめらかな(アモルファス膜)状態から柱状結晶を基本としたポーラス膜に変化した(図 9)。

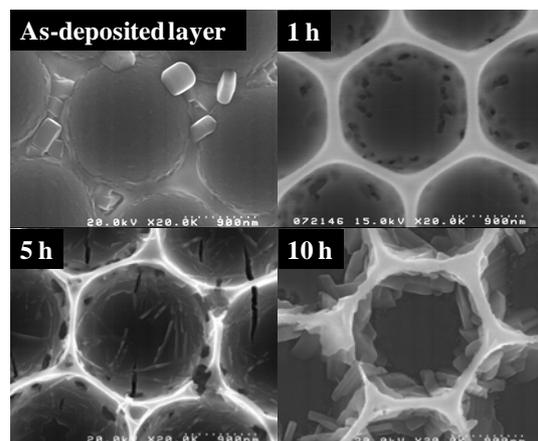


図 9  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  結晶層構造のアニーリング温度依存性

また、三次元配列した PS テンプレートを用いると空間制御した  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  結晶ハニカムパターンを作製することもできた(図 10)。

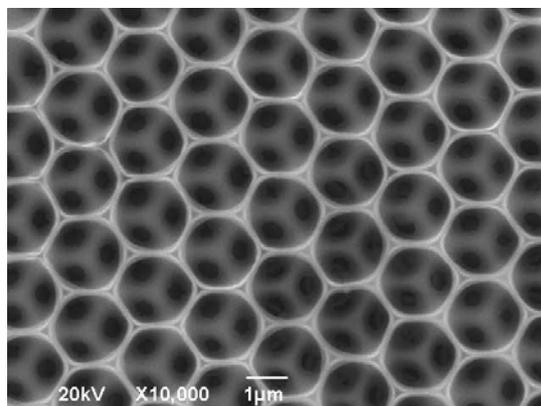


図 10 三次元ハニカムパターン

さらに、Sr系溶液を出発原料として用いると、 $\text{SrWO}_4$ 結晶パターンを形成することにも成功した。W系結晶層だけでなく、Ti系やNb系へ応用することも可能であった。これらの結晶種はいずれも通常の噴霧熱分解法では育成が難しい。本研究では、出発原料組成を構築する際にネイチャーミメティックフラックス法の概念を導入することで、複酸化物結晶の低温育成を可能にできた。

本研究では、さまざまな複酸化物の結晶薄膜(層)パターンの作製に成功した。これまでは、数多くの単純酸化物の報告例がある。しかし、本研究で作製したような複酸化物(リン酸塩、タングステン酸塩、チタン酸塩、ニオブ酸塩など)の結晶薄膜(層)パターンの報告事例はなく、研究者のオリジナル技術である。なぜなら、PVDやCVDをはじめとする通常の薄膜作製方法では、高品質な結晶層を低温で育成できないためである。このような高品質な結晶層を育成できた理由として、結晶育成技術にネイチャーミメティックプロセスを導入したことが挙げられる。環境世紀と呼ばれる現在、このような環境調和プロセス(簡便、安価、安全)で、高品質な結晶パターンを作製できることのメリットは大きい。また、さまざまな基板表面で結晶パターンを形成でき、幅広い産業分野に応用できる可能性が示唆された。結晶パターンを三次元空間で制御でき、複雑な配列も実現できる。作製する材料の新しさにより、学術的な興味を引き付けるばかりでなく、環境調和プロセスであることを踏まえると、産業的意義もきわめて大きい。

今後は、さらなる微細領域(ナノメートルスケール)でのビルドアップパターン形成の研究を推し進め、最先端デバイス分野(More MooreやMore than Moore)への応用をはかる。また、スマート結晶層空間制御の可能性の端緒に立った本研究を展開し、結晶層の自在な空間デザインの実現をめざす。特に、ナノスケールでナノ結晶のビルドアップ育成が可能なエネルギー供給方法を導入し、次世代の空間デザイン(パターン化)したナノ結晶複合化表面を創成する。

#### 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 4 件)

1) SunHyung Lee, Katsuya Teshima\*, Maki Fujisawa, Syuji Fujii, Morinobu Endo, Shuji Oishi; Fabrication of highly ordered, macroporous  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates; Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 3628-3633. 査読有

2) Katsuya Teshima\*, Mitsuo Sakurai, SunHyung Lee, Kunio Yubuta, Shun Ito, Takaomi Suzuki, Toetsu Shishido, Morinobu Endo, Shuji Oishi; Morphologically controlled fibrous spherulites of an apatite precursor biocrystal; Cryst. Growth Des., 2009, 9, 650-652. 査読有

3) Katsuya Teshima\*, Mitsuo Sakurai, Kunio Yubuta, Yutaka Sonobayashi, Takaomi Suzuki, Toetsu Shishido, Hiroyuki Sugimura, Shuji Oishi; Highly crystalline chlorapatite films prepared by the evaporation of a sodium chloride flux; Cryst. Growth Des., 2008, 8, 2595-2597. 査読有

4) Katsuya Teshima\*, Sayaka Suzuki, Kunio Yubuta, Yutaka Sonobayashi, Takaomi Suzuki, Toetsu Shishido, Hiroyuki Sugimura, Shuji Oishi; Wettability control of photocatalytic crystal layers by hydrophobic coating and subsequent UV light irradiation; Surf. Coat. Technol., 2008, 203, 812-815. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

1) 森晶子, 李先炯, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; はっ水/親水テンプレートを利用したリン酸カルシウム結晶のパターニング成長; 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月2日, 筑波

2) Katsuya Teshima, SunHyung Lee, Shuji Oishi; Environmentally friendly, nature mimetic growth of functional nanocrystals; Ninth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2009年1月21日, Nagoya (Invited).

3) SunHyung Lee, Katsuya Teshima, Maki Fujisawa, Syuji Fujii, Morinobu Endo, Shuji Oishi; Fabrication of highly ordered, macroporous tungstate arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates; Ninth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2009年1月21日, Nagoya.

4) 鈴木清香, 李先炯, 手嶋勝弥, 菌林豊, 鈴木孝臣, 杉村博之, 大石修治; 光触媒ナノシートによる有機シラン分子被覆表面の改質; 第3回日本フラックス成長研究発表会, 2008年12月19日, 東京

5) Katsuya Teshima, Yoshitaka Kamen, Masahiro Mizuno, Takaomi Suzuki, Yoshihiko Amano, Shuji Oishi; Adsorption properties of octacalcium phosphate crystals grown by naturally-derived gel method; The IUMRS International

Conference in Asia 2008, 2008年12月11日, Nagoya.

6) Maki Fujisawa, SunHyung Lee, Katsuya Teshima, Syuji Fujii, Takaomi Suzuki, Shuji Oishi; Unique microtextured, highly crystalline  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  layers prepared by a three-step process; The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008年12月11日, Nagoya.

7) 亀野由嵩, 手嶋勝弥, 湯蓋邦夫, 鈴木孝臣, 宍戸統悦, 大石修治; 硝酸塩フラックス冷却法による $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 結晶の育成; 日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム, 2008年9月18日, 福岡

8) 藤澤真紀, 李先炯, 手嶋勝弥, 藤井秀司, 鈴木孝臣, 大石修治; 三次元微細構造制御した高結晶性 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 薄膜の作製; 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 愛知

9) 森晶子, 李先炯, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; はっ水/親水パターン表面での選択的リン酸塩結晶育成; 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2日, 愛知

10) 藤澤真紀, 李先炯, 手嶋勝弥, 藤井秀司, 鈴木孝臣, 大石修治; 三次元微細構造制御した高結晶性 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 薄膜の作製; 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月30日, 千葉

11) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; 光触媒単結晶層による有機シラン薄膜の光分解; 表面技術協会第117回講演大会, 2008年3月12日, 千葉

12) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; 多孔質光触媒単結晶薄膜の作製と表面改質への応用; 表面技術協会第117回講演大会, 2008年3月12日, 千葉

13) Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, Takaomi Suzuki, Shuji Oishi; Fabrication of ultrahydrophobic surfaces using photocatalytic oxide crystals grown by nature-mimetic flux growth; Eighth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2008年1月23日, Nagoya.

14) Katsuya Teshima, Shuji Oishi; Morphologically controlled biocrystals grown in naturally-derived gels; Eighth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2008年1月23日, Nagoya (Invited).

15) Mitsuo Sakurai, Katsuya Teshima, Takaomi Suzuki, Shuji Oishi; Biomimetic morphology control of calcium phosphate crystals by agar gel growth; Eighth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2008年1月22日, Nagoya.

16) 藤澤真紀, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修

治; 超音波噴霧熱分解法による $\text{WO}_3$ 系薄膜成長-成長過程の観察-; 第2回日本フラックス成長研究発表会, 2007年12月13日, 仙台

17) Katsuya Teshima, Mitsuo Sakurai, Takaomi Suzuki, Shuji Oishi; Nature-mimetic gel growth of morphologically controlled  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  crystals; The 18<sup>th</sup> Symposium of The Material Research Society of Japan, 2007年12月8日, Nagoya.

18) Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, Yusuke Mizuno, Kunio Yubuta, Takaomi Suzuki, Toetsu Shishido, Shuji Oishi; Fabrication of ultrahydrophobic/ultrahydrophilic micropatterns utilizing photocatalytic crystal layer; The 18<sup>th</sup> Symposium of The Material Research Society of Japan, 2007年12月8日, Nagoya.

19) 藤澤真紀, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; 超音波噴霧熱分解法による酸化タングステン薄膜の作製; 日本結晶成長学会第37回結晶成長国内会議, 2007年11月6日, 北海道

20) 鈴木清香, 手嶋勝弥, 鈴木孝臣, 大石修治; 光触媒単結晶を用いた超はっ水表面の作製と紫外光照射による表面改質; 表面技術協会第116回講演大会, 2007年9月18日, 長崎

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

手嶋 勝弥 (Teshima Katsuya)  
信州大学・工学部・助教  
研究者番号: 00402131

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし