

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655071

研究課題名（和文） 光-環境応答型微細構造ハイブリッド薄膜の創製

研究課題名（英文） Organic-inorganic hybrid films with photo and stimuli responsive micro structures

研究代表者

高橋 雅英 (Takahashi Masahide)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：20288559

研究成果の概要（和文）：

メソ構造による環境や外部摂動応答性とマクロ構造による光波制御性を相乗的に融合することにより、外部摂動に応じてマクロ構造が変形したり、光学応答性が変化するスマートハイブリッドを実現した。光誘起で自己組織的に形成した周期的しわ構造は高湿条件下では消失する。環境応答薄膜をラボチップに実装し、流体種の化学的性質に基づく形態変化機能を開拓するために、しわ周期に特化した特異吸着特性を利用し、サイズ選択型キャッチ&リリースシステムを構築した。

研究成果の概要（英文）：

Smart hybrid thin films have been realized which exhibit stimuli-responsive micro ordered structures. Surface periodic wrinkles in micro meter scale were fabricated through self-organizing processes under photo-illumination on the films. The stimuli-responsive thin films were mounted in micro fluidic system, and established the size-selective catch and release surfaces for micro particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：(1) 光分子集合性 (2) 褶曲構造 (3) 有機-無機ハイブリッド材料 (4) 環境応答性 (5) 形状記憶材料 (6) 微細周期構造 (7) 選択吸着

1. 研究開始当初の背景

Buckling を利用した自己組織的周期構造形成は、物理化学的パラメータによって構造形成プロセスが制御できる。物質の化学的個性がプロセスに反映されにくいため、簡便、正確、汎用的な微細構造形成手法として近年盛

んに研究されている。しかし、これらの研究の場合、系全体の物理化学的な状態変化を構造形成の駆動力としているため、基板上の任意の場所への構造形成、微細構造の周期や方位を完全に制御することは困難である。それに対し、本提案では光照射領域にのみに微

細構造を生成できるため、光照射領域の空間スケールと自己組織的に形成される微細構造の空間スケールの整合をとる事により、構造の周期や方位を精密に制御することが可能である。本成果から、液層プロセスの利点を活かし、超分子化学の手法と融合することにより、外部摂動に対する階層的な高次構造を有するスマートハイブリッド薄膜を創出すると言う着想を得た。

## 2. 研究の目的

提案では、階層的な高次構造を有する有機-無機ハイブリッド薄膜を作製し、外部摂動に対する階層的な高次構造の自律的な応答性の賦与に挑戦する。これらを達成するために、(1) 液相合成法により作製した光重合性有機モノマー含有酸化薄膜において、光誘起により  $\mu\text{m}$  構造とメソ構造を自己組織的に形成するプロセスの確立、(2) 化学設計により形成されたメソ構造への環境応答性の賦与、(3) メソ構造の環境応答と相関して周期や高さの変化する  $\mu\text{m}$  構造の形成に取り組む

## 3. 研究の方法

本研究では、メソ/ $\mu\text{m}$  階層的な高次構造を有する二酸化チタン系ハイブリッド薄膜を、光誘起プロセスを用いて作製し、メソ構造の環境応答性を  $\mu\text{m}$  構造の変化により検出できる材料(本提案では、スマートハイブリッド薄膜と呼ぶ)を実現する。そのために、(1) 液相合成法により作製した光重合性有機モノマー含有酸化薄膜において、光誘起により  $\mu\text{m}$  構造とメソ構造を自己組織的に形成するプロセスの確立、(2) 化学設計により形成されたメソ構造への環境応答性の賦与、(3) メソ構造の環境応答と相関して周期や高さの変化する  $\mu\text{m}$  構造の形成に取り組む。

## 4. 研究成果

1) 光誘起非平衡状態制御によるメソ/マクロ階層的な高次構造形成

ミセル鋳型法と光誘起非平衡状態制御法を融合し、各スケールにおいて制御されたメソ/マクロ階層的な高次構造の光誘起一括成形プロセスを開発した。

2) 外部摂動に対する微細構造薄膜の応答性の解明と制御手法の確立

メソ構造による環境や外部摂動応答性とマクロ構造による光波制御性を相乗的に融合することにより、外部摂動に応じてマクロ構造が変形したり、光学応答性が変化するスマートハイブリッドを実現した。光誘起で自己組織的に形成した周期的しわ構造は高湿条件下では消失する。チャンバー内の雰囲気乾燥室素と湿潤室素を交互にフローすることによる、回折光強度変化は湿度変化と対応している。また、その応答速度は市販の湿度計よりも速い。この環境応答性はチタニアゲ

ル相に形成された親水性メソ構造が環境中の水分を吸収し膨潤することにより、凍結された非平衡状態を移動するために発現していると考えている。すなわち、メソ構造の化学的親和性を制御できれば様々な化学種を選択的に光検出できる機能性を付与できる。

3) 流体種自己検出型キャッチアンドリリースマイクロチップの実現  
環境応答薄膜をラボチップに実装し、流体種の化学的性質に基づく形態変化機能を開拓するために、しわ周期に特化した特異吸着特性を利用し、サイズ選択型キャッチ&リリースシステムを構築した。

## 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 16 件)

- [1] Takahashi M., Figus C., Malfatti L., Tokuda Y., Yamamoto K., Yoko T., Kitanaga T., Tokudome Y., Innocenzi P., “Strain driven self-rolling of hybrid organic-inorganic microrolls: interfaces with self-assembled particles”, *Asia Materials*, accepted.
- [2] C.M. Doherty, E. Knystautas, D. Buso, L. Villanova, K. Konstas, A.J. Hill, M. Takahashi, P. Falcaro, “Magnetic Framework Composites for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Sequestration”, *J. Mater. Chem.*, in press. DOI: 10.1039/c2jm31798b
- [3] Okada K., Tokudome Y., Falcaro P., Takamatsu Y., Nakahira A., Takahashi M.\*, “Titanate nanofunnel brushes: toward functional interfacial applications”, *Chem. Commun.*, in press. DOI: 10.1039/c2cc32081a, first published on the web 27 Apr 2012.
- [4] Okada K., Takamatsu Y., Nakahira A., Tokudome Y., Takahashi M.\*, “Highly oriented growth of titanate nanotubes (TNTs) in micro and confinement spaces on sol-gel derived amorphous  $\text{TiO}_2$  thin films under moderate hydrothermal condition”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, published online on 03 Feb 2012.
- [5] Figus C., Takahashi M., Casula M., Innocenzi P., “Effect of diphenyldiethoxysilane on the self-organized formation of nanocrystalline layered organosilicates

- in organic–inorganic hybrid films”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **60**, 275-282 (2011).
- [6] Innocenzi P., Figus C., Takahashi M., Piccinini M., Malfatti L., “Structural Evolution during Evaporation of a 3-Glycidoxypolytrimethoxysilane Film Studied in Situ by Time Resolved Infrared Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, **115** (38), 10438–10444 (2011).
- [7] Falcaro P., Normandin F., Takahashi M., Scopece P., Amenitsch H., Costacurta S., Doherty C.M., Liard J., Lay M.D.H., Lisi F., Hill A.J., Buso D., “Dynamic control of MOF-5 crystal positioning using a magnetic field” *Adv. Mater.*, **23**(34), 3867-3871 (2011). (featured on cover page)
- [8] Jianxi Yao, Zhihua Tian, Mina Guli, Masahide Takahashi, Toshinobu Yoko, “Synthesis of Porous TiO<sub>2</sub> Thin Films via Sol-gel Method and Their Photocatalyst Performances”, *Mater. Sci. Forum*, **687**, 765-770 (2011).
- [9] Innocenzi P., Figus C., Kidchob T., Takahashi M., “Crystallization in hybrid organic–inorganic materials through self-organization from 3-glycidoxypolytrimethoxysilane”, *J. Cer. Soc. Jpn*, **119** (6), 387-392 (2011).
- [10] Yao JX, Bai YM, Chen NF, Takahashi M., Yoko T, “Sol-Gel Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of Macroporous TiO<sub>2</sub> Thin Films”, *J. Am. Cer. Soc.*, **94**(4), 1191-1197 (2011).
- [11] Ueno S., Takahashi M., “Fabrication of inverse opal films of titania-polymer hybrid with a high refractive index modulation”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**(5), 297-300 (2011). [in Japanese]
- [12] Kitanaga T., Inoue M., Takahashi M., “Photo-induced formation and humidity response of micro wrinkled structures on titania-polymer hybrid films”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**(5), 301-306 (2011). [in Japanese]
- [13] Tokuda Y., Oku S., Yamada T., Takahashi M., Yoko T., Kitagawa H., Ueda Y., “Structure manufacturing of proton-conducting organic-inorganic hybrid silicophosphate membranes by solventless synthesis”, *J. Mater. Res.*, **26**(6), 796 -803 (2011).
- [14] Yao JX, Tian HX, Takahashi M., Yoko T., “Fabrication and characterization of macroporous TiO<sub>2</sub> films by photo polymerization-induced phase separation method” *Mater. Lett.* **64**(19), 2049-2052 (2010).
- [15] Ihara R., Takahashi M., “Synthesis of photo-curable borosiloxane thin-film material and fabricatoin of microstructures”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57** (2010), 537-541 . [in Japanese]
- [16] Takahashi M., Inoue M., Ihara R., Yoko T., Nemoto T., Isoda S., Malfatti L., Costacurta S., Innocenzi P., “Photo-fabrication of titania hybrid films with tunable hierarchical structures and stimuli responsive properties”, *Adv. Mater.*, **22**, 3303-3306 (2010).
- [学会発表] (計 12 件)
- [1] Masahide Takahashi, Photo-Induced Fabrication of Titania-Polymer Hybrid Films with Tunable Hierarchical Structures and Stimuli-Responsive Property, International Congress on Ceramics, 2010/11/16, 大阪国際会議場
- [2] Masahide Takahashi, Rewritable Holographic Structures Formed in Organic-Inorganic Hybrid Materials by Photothermal Processing, International Congress on Ceramics, 2010/11/16, 大阪国際会議場 (大阪)
- [3] Masahide Takahashi, Photo-induced fabrication of titania hybrid films with tunable hierarchical structures and stimuli responsive properties, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/1, ホノルル国際会議場 (アメリカ)
- [4] 高橋雅英, 無溶媒縮合法による機能性材料の創出, 日本セラミックス協会ガラス部会若手セミナー, 2010/08/05, サンロード吉備路 (岡山)
- [5] 上野誠司, 井原梨恵, 高橋雅英, 光硬化性ホウケイ酸塩系ポリマーを利用した機能性薄膜の作製, ゼル-ゲル討論会, 2010/07/29, 名古屋大学 (愛知)

- [6] Masahide Takahashi, Stimuli responsive surface micro structures on oxide-polymer hybrid films by photo-induced self-organization, 4th International Workshop on Smart Materials & Structures, September 14-16, 2011 AGADIR, Morocco
- [7] Masahide Takahashi, Optically-functional organic-inorganic hybrid materials from solvent-free condensation reactions, MRS Spring meeting, 2011/04/29, San Francisco
- [8] Masahide Takahashi, Photo-induced formation of environmental responsive moving micro structures on inorganic-organic hybrid thin films, PacRim9, 2011/07/12, Cairns, Australia
- [9] Masahide Takahashi, Photo-induced formation of micro structures and stimuli-response, ICCE2011, 2011/07/27, 上海、中国
- [10] Masahide Takahashi, Rewritable Holographic Structures Formed in Organic-inorganic Hybrid Materials by Photothermal Processing, 16th International Sol-Gel Conference, 2011/08/29, 杭州、中国
- [11] Masahide Takahashi, Stimuli responsive surface micro structures on oxide-polymer hybrid films by photo-induced self-organization, 15th International Conference on Thin Films, 2011/11/10, 京都
- [12] 高橋雅英, 表面改質した有機-無機ハイブリッド薄膜における化学系-機械系エネルギー変換, 材料学会ナノ材料部門委員会, 2011/08/04, 京都

[その他]

ホームページ等

<http://www.photomat.mtr.osakafu-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

高橋 雅英 (TAKAHASHI MASAhide)  
大阪府立大学・工学研究科・教授  
研究者番号 : 20288559

### (2)研究分担者

徳留 靖明 (TOKUDOME YASUAKI)  
大阪府立大学・工学研究科・助教  
研究者番号 : 50 613296