

令和元年6月17日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05469

研究課題名(和文)有機単分子膜の表面構造を鋳型としたVGSケミストリーの創成

研究課題名(英文) Construction of VGS chemistry using surface structures of organic monolayers as template

研究代表者

飯村 兼一 (IIMURA, Ken-ichi)

宇都宮大学・工学部・教授

研究者番号：10272220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：混合展開単分子膜におけるマイクロ相分離構造を利用して表面水酸基を持つ固体基板表面上に作製した表面水酸基領域を二次元鋳型として、アミノ基末端有機シランの吸着と自己組織化により垂直成長構造体(VGS)が形成される。本研究では、膜物質の組み合わせに依存したマイクロ相分離構造と分子充填構造の相間の解明、粒子膜を用いたVGSホールおよびピラーアレイの構築、VGS表面の吸着細胞の形態制御、金ナノ粒子のVGS表面上への位置選択的吸着と形態制御、VGSと高分子薄膜を利用した表面構造形成、VGSをマスクとして応用した化学エッチングによる表面構造体の形成などを実現し、VGSを用いた界面化学の発展性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単分子膜における二次元構造を利用して、固体基板上に孤立した表面水酸基領域を作り出し、その領域を反応場としたアミノ基末端有機シラン分子の吸着と自己組織化によって、領域の形を断面として維持したまま三次元成長構造体(VGS)を自発的に形成させる技術は学術的に新規性が高く、本研究から得られたVGSの面内外の構造制御の原理や手法、ならびにVGSを利用した表面修飾・加工技術や発展性に関する知見は、自己組織化プロセスによる新規な表面構造体構築法の学術的基盤の構築と界面化学の発展に寄与する。

研究成果の概要(英文)：Vertically Grown Structures (VGS) are formed through adsorption and self-organization of amine-terminated organosilanes on confined hydrophilic (hydroxylic) regions prepared by utilizing micro-phase separated structures of mixed spread monolayers on hydroxylic solid substrates. In this study, the clarification of relation between the micro-phase separated structure and the molecular packing structure, the morphological regulation of biological cells adsorbed on VGS surfaces, the site-selective adsorption and morphological control of gold nanoparticles on VGS surfaces, the fabrication of arrayed structures of VGS holes and pillars by using particle monolayers, the formation of surface structures with VGS and polymer thin films, the chemical etching using VGS as mask, and so on have been achieved and thus the evolvability of interfacial chemistry with VGS has been shown.

研究分野：界面物理化学

キーワード：超薄膜 表面・界面物性 自己組織化 表面ゾルゲル反応 粒子膜 ウエットエッチング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自己組織化による規則構造体の創出は、近年の界面化学において最も注目されている技術の一つである。二次元的な規則構造を自己組織的に形成させるための優れた手法として、水に不溶性両親媒性化合物を、揮発性溶媒を用いた溶液から水面上に展開する展開法 (Langmuir 法) がある[1]。報告者らはこれまでに、水面上で互いに非相溶性二成分の膜物質を用いた混合展開単分子膜において、数十 nm ~ ミクロンサイズの円形や線状のドメインが分散したマイクロ相分離構造が形成され、それらの形態が、線張力や双極子 - 双極子間相互作用などの因子と、溶媒の蒸発速度や分子の易動性などの成膜パラメータによって制御できることを明らかにしてきた。また、混合単分子膜の成分として、固体表面水酸基との共有結合能を有する長鎖有機シラン化合物と、例えば長鎖脂肪酸などの物理吸着物質を用いたマイクロ相分離構造では、物理吸着相領域を有機溶媒により洗浄・除去した領域 (二次元鑄型領域) に、膜成分とは異なる分子を位置選択的に吸着できることを示してきた。それらの一連の研究の中で、報告者らは、水素結合能を有する極性官能基を疎水鎖末端に持つ有機アルコキシシランのトルエンを溶媒とした溶液中に、二次元鑄型領域を有する固体基板を浸漬すると、シリカの前駆体ゲルが、鑄型領域にのみ、その領域の形を断面として維持したまま自発的に垂直成長することを見出した。この垂直成長構造体 (Vertically Grown Structure: VGS) の形成は極めて新規的であり、VGS の膜面内外にわたる構造制御法を確立するとともに、VGS を利用した機能性や新たな表面構造体の構築法を開発することは、表面・界面化学の発展に資するものであると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究は、この VGS の形成を単分子膜内の二次元構造を鑄型として三次元構造物を構築する新規な自己組織化技術として発展させることを目的とした。VGS のサイズや形状、分布などの構造制御法を確立するとともに、VGS を含む表面構造を利用した機能性や更なる表面構造体の構築法を開拓し、VGS 形成そのものや VGS 構造による界面化学的な発展性を示すことによって、VGS ケミストリーを創出する。

### 3. 研究の方法

VGS は 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) により作製した。VGS の断面形状やサイズ、分布は、VGS の設計図となる混合単分子膜のマイクロ相分離構造により決定される。したがって、膜物質の分子構造や組み合わせ、単分子膜の下相水温度などの成膜条件に依存した膜形態の変化を継続的に評価し、それらの知見から膜面内構造の形成・制御原理について検討した。また、高品質な VGS を効率的に形成されるための反応セルを作製した。また、更なる表面構造体の構築法および機能性の検討として、粒子膜を利用した VGS ホール形成とより高い規則性で VGS が配列したピラーの構築、VGS 表面の細胞培養への適用、金ナノ粒子の位置選択的吸着および形態制御、VGS と高分子薄膜を利用した表面構造形成、VGS の化学エッチングマスクとしての応用などについて検討を進めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 鑄型単分子膜の構造制御

VGS の設計図となる長鎖有機シランと長鎖脂肪酸からなる混合単分子膜のマイクロ相分離構造に対して、膜物質や成膜条件に依存したマイクロ相分離構造と分子充填構造の相間を、膜物性測定や形態観察、X 線回折・反射率測定などにより検討した。長鎖脂肪酸が凝縮相ドメインを形成する系では、膜分子と展開温度の選択によって、円形ドメインと線状ドメインを作り分けることができる。それらの相分離単分子膜における充填構造を評価したところ、円形と線状ドメインを形成する場合は、膜分子の結晶構造および充填密度に明確な違いがあることが確認された。前者では比較的緩やかに分子が充填された分子結晶を作っているのに対し、後者ではかなり密に分子が充填されている。これは、これらの系のマイクロ相分離構造が凝縮相ドメインにおける膜分子の易動性によって支配されていることを支持するものである。また、針状の凝縮相ドメインが形成される系に対しては、赤外分光測定により、膜分子の親水基間での水素結合の形成が確認され、水素結合ネットワークに起因する分子鎖の傾きによる線張力の異方性が針状構造形成の起源である可能性が示唆された。これらにより、膜分子の充填構造とドメイン形態について明確な関係性があることを実証し、成膜パラメータの制御による鑄型表面設計のための指針を得た。

#### (2) VGS 反応セル

VGS 形成における課題は、反応時間の増加とともに、溶液中で APTES の重合体粒子が形成され、基板の上に堆積し、高品質な VGS の形成を妨げることである。これを解決するために、不活性ガス密封環境における循環式濾過によって重合体粒子の除去を行う仕組みを備えた反応セルを作製し、VGS 作製に用いた (図 1)。このセルを用いることにより、重合体粒子の試料表面への吸着が抑制されたとともに、

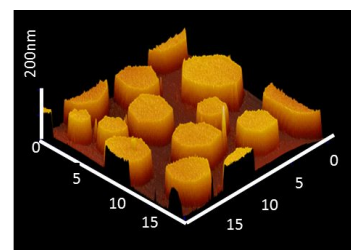


図 1 循環ろ過式反応セルを用いて作製した VGS 表面の AFM イメージ (20 × 20 μm<sup>2</sup>).

VGS の成長速度の増加が認められた。

### (3) 粒子膜を利用した VGS ホールとピラーアレイ

異なる膜成分の組み合わせなどによる構造制御法の検討の過程で、表面処理したシリカ微粒子を用いることにより、ホールを有した VGS が形成される現象を見出した。ここでは、展開法により水面上に作製した単粒子膜を、表面水酸基を有する固体基板上に移行し、その粒子の周囲領域に VGS を成長させた後、粒子を除去することにより、規則性にホールが配列したホールアレイが作製できることを明らかにした。一方、シリカ粒子の周囲を疎水化し、粒子を除去後、粒子がもともとあった領域を鋳型として VGS を成長させることにより、VGS ピラーアレイを構築することにも成功した。また、いずれの場合も、粒子径や表面処理法および処理剤の違いによる膜構造の変化を詳細に検討することによって、配列秩序性の高い粒子膜を形成したとともに、ホールアレイ表面に対しては、粒子サイズによるホール径や間隔等の制御が可能であることを明らかにした。更には、上述の長鎖脂肪酸/長鎖有機シランの組み合わせから作製したミクロ相分離単分子膜とシリカ粒子の吸着現象を組み合わせることによって、内部に規則的なホールを有する VGS を形成させることも可能であることを明らかにした。

### (4) VGS 表面上吸着細胞の形態制御

培養細胞は、その培養シートの表面構造や性質によって、異なる形態をとることが知られている。一方 VGS は、シリコンウエハのみではなく、原理的には表面水酸基を有する平滑な固体表面であれば形成可能であることから、カバーガラス上での VGS 作製を試みたところ、予想通りに成長することがわかった。そこで本研究では、カバーガラス上に作製した VGS を含む表面の細胞培養表面としての可能性を検討した。HeLa 細胞は平坦なカバーガラス表面では扁平に広がった形状が多く見られたが、VGS が存在する表面では、ほとんどの細胞が球状の形態をとっていることが示された。また、VGS は、加水分解した APTES 分子が配列した自己組織体であるため、その上面には APTES のシラノール基とアミノ基が露出されていると考えられ、そのシラノール基に対しては、別の有機シラン化合物による表面修飾が可能である。疎水化処理した VGS 表面に対する HeLa 細胞増殖実験では、同じ形態的特徴を持つ VGS 表面であっても表面修飾基により異なる形態で増殖することも示唆された。

### (5) 金ナノ粒子の VGS 表面上への位置選択的吸着と形態制御

上述のように、VGS 上面には APTES のシラノール基に加えアミノ基も露出されていると考えられ、そのアミノ基に対してはクエン酸還元法で作製した金ナノ粒子の静電的相互作用による吸着が期待される。そこで、円柱状 VGS 上面へのクエン酸還元金ナノ粒子の吸着実験を試みたところ、VGS 上面に対する金ナノ粒子の選択的な吸着が認められた。また、同表面に対して、吸着金ナノ粒子を核とし、過酸化水素を還元剤として用いた無電解めっき法の適用について検討した。還元剤濃度や反応時間、めっき層の平滑化を目指した界面活性剤の添加の有無および濃度などの条件に依存しためっき膜の構造について評価したところ、適切な条件では、金ナノ粒子の粗大化が抑制され、多くの金ナノ粒子同士が面内で部分的に連結した比較的平滑なめっき膜が形成されることがわかった。更には、その膜を 1000°C まで加熱することにより、金ナノ粒子同士の面内での連結が進行し、微小なホールを多く含む金の円盤層が VGS の断面形のままに形成されることがわかった。一方、直線状の単分子膜鋳型を利用して作製された VGS 表面に対しても、周囲領域への金ナノ粒子の吸着も見られたものの、直線状 VGS の上面への金ナノ粒子の密な吸着が認められ、金ナノ粒子の配列化が可能であった(図 2)。これらにより、VGS を利用した金ナノ粒子の形態・配置制御が可能であることを明らかにした。

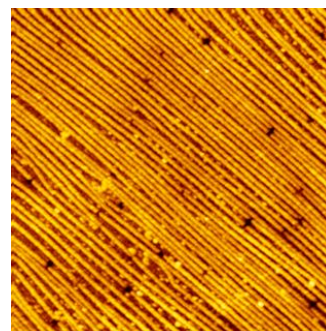


図 2 金ナノ粒子が吸着した直線状 VGS 表面の AFM イメージ (10 × 10 μm<sup>2</sup>) .

### (6) 高分子材料を利用した表面構造形成

VGS 表面構造の高分子膜表面への転写について検討を進めた。VGS 表面に、乾燥状態では固体となる高分子の揮発性溶媒を用いた溶液または二液混合型高分子反応液を接触させ、乾燥・固化後の高分子膜を剥離すると、高分子膜の VGS 接触面には、VGS の形状と面内分布を反映した構造が形成された。一方、高分子膜表面を反応場とした VGS 形成についても検討した。高分子として、水酸基を持つポリビニルアルコールを用いた場合、適切な濃度および塗布条件で成膜した薄膜表面にも VGS の形成が可能であった。

### (7) VGS の熱処理による安定化と熱処理 VGS をマスクとしたシリコン基板の化学エッチング

VGS は、反応溶液の溶媒であるトルエン中ではその形状が維持されるが、水中での超音波処理では分解される。これは、VGS を構成している APTES の分子間重合反応もある程度は進行しているものの、水素結合のみで結合している箇所も存在するためであると考えられる。一方、VGS は、加熱処理によって断面形状を維持したまま高さが減少する。この加熱処理では、X 線

光電子分光測定や面内 X 線回折測定の結果から、VGS 内部での APTES 分子の脱水縮合・シロキサン結合の形成が進行することが示されており、それにより VGS そのものの安定性や VGS と固体基板表面との接着性が向上するものと期待される。そこで、加熱処理による VGS の高さ変化と水中での超音波処理に対する安定性、ならびに内部分子充填構造の変化の関係を評価したところ、加熱処理により、水中での超音波処理に対する安定性が極めて向上することが分かった。また、この結果を受けて、VGS 形成に基づく表面加工技術の開拓として、熱処理後 VGS をシリコンウエハのウエットエッチングに対するマスクとして利用することを試みた。熱処理温度やエッチング時のエッチング剤濃度、温度、およびエッチング速度制御のための添加剤濃度を検討し、最適な条件では、エッチング水溶液に適当な界面活性剤を共存させることによって、VGS の周囲相に対する位置選択的エッチングが効率的に起こり、VGS の間隔を維持したままミクロンオーダーの高さを持つ表面構造体を作製できることを明らかにした。この結果は、VGS がウエットエッチングのマスクとして有用であることを示しているとともに、一分子の厚さしかない単分子膜における表面構造を二次元鋳型として、自己組織化的手法の組み合わせによって、ミクロンオーダーの高さを持つ表面構造体を構築可能であることを示している。

#### <引用文献>

[1] K. Iimura, T. Kato, Chap. 3 Langmuir-Blodgett (LB) Film, K. Ariga Ed., Organized Organic Ultrathin Films: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, pp. 43-105 (2012)

#### 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) 飯村兼一, 展開と圧縮からの自己組織化膜, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (筑波大学つくばキャンパス) 2018 年 9 月 18-20 日 (依頼講演)
- (2) ゲン チー ミ アン, 毛利一貴, 納城美沙, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, 単粒子膜を鋳型とした表面パターンニングと構造制御, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (筑波大学つくばキャンパス) 2018 年 9 月 18-20 日 (若手口頭講演賞)
- (3) 毛利一貴, 納城美沙, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, 金の無電解めっき膜の形態と光学特性に対する界面活性剤の添加効果, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (筑波大学つくばキャンパス) 2018 年 9 月 18-20 日
- (4) 納城美沙, 片桐美沙, 毛利一貴, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, ミクロ相分離単分子膜を二次元鋳型としたシリカ前駆体垂直成長構造体の加熱処理効果, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (筑波大学つくばキャンパス) 2018 年 9 月 18-20 日
- (5) 毛利一貴, 枝真住, 納城美沙, 中田湧也, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, シリカ前駆体垂直成長構造体への金ナノ粒子の位置選択的吸着と表面構造制御, 日本化学会第 98 春季年会(2018) (日本大学理工学部船橋キャンパス) 2018 年 3 月 20-23 日
- (6) Thi My An Nguyen, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Fabrication and Structural Control of Nano-hole Arrays Using Monoparticulate Films as Template, 日本化学会第 98 春季年会 (2018) (日本大学理工学部船橋キャンパス) 2018 年 3 月 20-23 日
- (7) 枝真住, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, 表面構造化ポリマー膜作製のための二次元鋳型ミクロ相分離単分子膜修飾 Si ウエハ表面のウエットエッチング, 第 27 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化センター) 2017 年 12 月 5-7 日
- (8) Md. Nazmul Kayes, Mohammad Shahabuddin, Md Jalil Miah, Michinori Karikomi, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Fabrication of Thin Films of Hexahelicene Diol and Evaluation of Their Optical and Photoelectrochemical Properties 第 27 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化センター) 2017 年 12 月 5-7 日
- (9) Thi My An Nguyen, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Two-dimensional Self-assembly and Monolayer Formation of Silica Fine Particles at Interfaces, The 8th International Symposium on Surface Science (つくば国際会議場) 2017 年 10 月 22-26 日
- (10) Ken-ichi Iimura, Vertically Grown Structures of Silica Precursor on Monolayer Templates, International Conference on Functional Nanomaterials & Nanotechnology (Kathmandu, Nepal) 2017 年 10 月 10-13 日 (依頼講演)
- (11) 飯村兼一, ゲン チー ミ アン, 毛利一貴, 枝真住, 奈須野恵理, 加藤 紀弘, 単粒子膜を二次元鋳型としたシリカ前駆体垂直成長構造体, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会 (神戸大学鶴甲キャンパス) 2017 年 9 月 6-8 日
- (12) 毛利一貴, 枝真住, 納城美沙, 中田湧也, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, シリカ前駆体垂直成長構造体の高効率作製システムの開発と金ナノ粒子による位置選択的の表面修飾, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会 (神戸大学鶴甲キャンパス) 2017 年 9 月 6-8 日
- (13) Thi My An Nguyen, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Formation of Holes in Vertically Grown Structures of Amine-Terminated Organosilane through Preadsorption of Silica Particles, IUMRS-ICAM 2017, The 15th International Conference on Advanced Materials (京都大学吉田キャンパス) 2017 年 8 月 27 日-9 月 1 日
- (14) Md. Nazmul Kayes, Mohammad Shahabuddin, Md Jalil Miah, Michinori Karikomi, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Structural, Optical, and Photoelectrochemical Characterization of

- Thin Films of an Axially Chiral Bibenzo[c]phenanthrene Diol, IUMRS-ICAM 2017, The 15th International Conference on Advanced Materials ( 京都大学吉田キャンパス ) 2017 年 8 月 27 日 -9 月 1 日
- (15) 中田湧也, 奈須野恵里, 加藤紀弘, 飯村兼一, 単分子膜鑄型構造を利用した金ナノ粒子の二次元分布制御と応用に関する研究, 日本化学会第 97 回春季年会 (2017)( 慶應義塾大学日吉キャンパス ) 2017 年 3 月 16-19 日
  - (16) 太田将大, 奈須野恵里, 加藤紀弘, 飯村兼一, 金ナノ粒子と蛍光色素を用いた層状薄膜の構築と光学特性評価, 日本化学会第 97 回春季年会(2017) ( 慶應義塾大学日吉キャンパス ) 2017 年 3 月 16-19 日
  - (17) 枝真住, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, X 線反射率法によるミクロ相分離単分子膜の構造解析, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会( パシフィコ横浜 )2017 年 3 月 14-17 日( 招待講演 )
  - (18) Md Jalil Miah, Mohammad Shahabuddin, Md. Nazmul Kayes, Michinori Karikomi, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Structural Characterization of Thin Films of Oxa[9]helicene Derivatives Prepared by Langmuir Technique and Spin Coating Method, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 ( 北海道教育大学旭川校 ) 2016 年 9 月 22-24 日
  - (19) Md. Nazmul Kayes, Md Jalil Miah, Mohammad Shahabuddin, Michinori Karikomi, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Ken-ichi Iimura, Preparation and Characterization of Thin Films of an Axially Chiral Bibenzo[c]phenanthrene Diol ( 北海道教育大学旭川校 ) 2016 年 9 月 22-24 日
  - (20) 飯村兼一, 界面分子膜における自己組織化構造の解析と制御, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月 13-16 日 ( 招待講演 )
  - (21) 枝真住, 奈須野恵理, 加藤紀弘, 飯村兼一, ミクロ相分離単分子膜を鑄型としたシリカ前駆体による垂直成長構造体の X 線構造解析, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会( 新潟, 朱鷺メッセ ) 2016 年 9 月 13-16 日 ( Poster Award, 講演奨励賞 )
  - (22) Ken-ichi Iimura, Masumi Eda, Eri Nasuno, Norihiro Kato, Control of Self-assembly in Langmuir Monolayers toward Fabrication of Template Surfaces for Vertically Grown Structures, 30th Conference of the European Colloid and Interface Society ( Rome , Italy ) 2016 年 9 月 4-9 日
  - (23) Ken-ichi Iimura, Self-Assembly in Langmuir Monolayers for Surface Design, 21<sup>st</sup> Ostwald-Kolloquium ( Potsdam-Golm, Germany ) 2015 年 9 月 28-29 日 ( 招待講演 )
  - (24) 飯村兼一, 展開単分子膜における不均一構造の形成と制御, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 ( 鹿児島大学郡元キャンパス ) 2015 年 9 月 10-12 日 ( 依頼講演 )

## 6 . 研究組織

### (2)研究協力者

研究協力者氏名 : 奈須野 恵理

ローマ字氏名 : NASUNO, Eri

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。