

平成21年6月26日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760471
 研究課題名（和文） 高分子テンプレートを用いた多孔質セラミックマイクロパターンの合成
 研究課題名（英文） Fabrication of porous ceramics micropatterns using polymer templates

研究代表者
 齋藤 紀子（SAITO NORIKO）
 独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・主任研究員
 研究者番号：20354417

研究成果の概要：

高分子電解質多層膜を交互吸着法により作製し、多層膜の再配列を利用した多孔質化、ブロック共重合体をレジストに用いたパターン化によって、ナノ・マイクロ構造高分子テンプレートを作成した。これを用いて、酸化亜鉛、酸化チタンセラミックスを溶液中析出・自己組織化させ、酸化物セラミックス微構造体のビルドアップ構築法の開発を行った。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	330,000	3,230,000

研究分野：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：機能性セラミックス

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスの高機能化・高集積化が進む現在、次世代を担うマイクロ・ナノサイズデバイスが求められており、多機能性材料である酸化物セラミックスの積層・配列化のためのパターンニング技術の開発が不可欠である。

通常、酸化物セラミックスのマイクロパターンは、まずスパッタリング法やレーザーアブレーション法などにより作製した薄膜をレジストを介してエッチングすることで得

ている。しかし、不要な場所での製膜コストや、エッチングで影響を受けない材質の基板の限定などの問題点がある。

そこで、エッチング加工ではなく、はじめから任意の場所に選択的に析出させる「直接パターン析出」の方法が注目されている。例えば、レーザー光で析出を促進させてのCVD法や、基板上に付けた触媒金属によってVLS成長させる方法などが報告されているが、より環境負荷が小さく、基板の制限やコストの問題の小さい、低温でのパターン作製プロセス

が要求されている。

私たちのグループでは、有機シラン自己組織化膜をテンプレートとし、表面局所場での化学反応によるパターン薄膜作製法を開発してきた。基板上に製膜した有機シラン薄膜にフォトマスクを介して紫外光を照射して、パターン化自己組織化膜テンプレートを作製する。そのテンプレートを反応水溶液に浸して無電解析出を行うことで、酸化亜鉛等のマイクロパターン析出に成功している。

このような有機物をテンプレートに用いたセラミックスの水溶液からの合成プロセスは、バイオミネラリゼーションを手本としたバイオインスパイアードセラミック合成化学として注目されている。常温に近い温度での微粒子・薄膜の形成、配向性・形態・結晶性の制御、金属イオン・微粒子の有機官能基分子認識による特定の表面官能基上での優先成長も可能になってきており、水溶液からの合成技術は、低コスト化や環境負荷低減などのメリットもあり、近年ますます期待されるところが大きくなってきている。

2. 研究の目的

材料の積層・配列化のための不可欠な、セラミックスパターンニングの課題に対して、本研究では水溶液プロセスによってアプローチする。本研究では有機テンプレートと水溶液プロセスを用いたバイオインスパイアード手法を適用するが、低温水溶液中でのプロセスは、低コスト化や環境負荷低減などの工業上メリットだけではなく、反応が複雑な反面様々な形態のものを作り出すことが可能であるというポテンシャルを持つため、大いに期待されている分野である。

近年、高分子ナノ工学の分野では、高分子の可塑性を利用したパターン転写でマイクロ凹凸パターンを形成する方法や、組成制御によってナノポーラス形状を形成する方法など、ナノ・マイクロスケール形状の制御が可能になっている。また、光反応性を利用した方法や表面化学反応によって、高分子表面の官能基を任意にデザイン・制御する技術が進歩している。これらナノ構造高分子と、セラミックスの溶液中析出・自己組織化の知見とを組み合わせると、酸化物セラミックス微細構造体のビルドアップ構築法の開発は、大変興味深い。

多孔質セラミックスのパターンニングが可能となれば、位置選択パターンニングによって、必要な場所へのデバイス配置、積層が容易になるほか、特に色素増感太陽電池や、高感度半導体ガスセンサーへの応用が期待される。酸化亜鉛、酸化チタン等の色素増感太陽電池では、多孔性によって付着色素量を向上できるだけでなく、マイクロパターンによ

る光閉じ込め効果によっての効率上昇が期待できる。酸化亜鉛、酸化スズ等の半導体セラミックスガスセンサでは、多孔性によってガス拡散が容易になり、感度の向上が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、ナノ構造を有する高分子合成と、セラミックスの溶液中析出・自己組織化の知見とを組み合わせ、酸化物セラミックス微細構造体のビルドアップ構築法を検討し、多孔質セラミックスのパターンニング法の開発を目指す。

多孔性薄膜の合成法のひとつに、交互吸着法で作製する高分子電解質多層膜の再配列によるナノスケールポア生成を利用する方法がある。2種のカチオン、アニオン高分子電解質水溶液に、基板を交互に浸すと、静電相互作用によって多層膜が形成される。この多層膜は、浸漬する溶液の pH によって高分子電解質のイオン化率が変化するため、膜の微細構造も変化することが知られている。この高分子多孔性薄膜をテンプレートに用いると、多孔性酸化物セラミックスが合成できることが発表されている。

多孔質高分子電解質多層膜のマイクロパターンが作成できれば、それをテンプレートに用いて、酸化物セラミックスのマイクロパターン多孔質薄膜の合成が可能である。高分子電解質多層膜のマイクロパターンのためには、高分子電解質の位置選択析出のためのレジストとなる重合体ポリマーが研究されており、それを利用して高分子多孔質パターンを形成が可能と考えられる。

4. 研究成果

(1) 高分子テンプレートの合成

まず、セラミックス析出の反応場として用いる、多孔質パターン高分子テンプレートを合成した。2種のカチオン、アニオン高分子電解質水溶液に基板を交互に浸す交互吸着法により、高分子電解質多層膜を作製した。高分子電解質には、弱塩基・弱酸である、linear poly(ethylene-imine)、poly(acrylic-acid)試薬を選択した。

次に、パターン高分子電解質多層膜を水溶液中反応によって、内部にナノ空孔を形成させる条件について検討した。弱塩基・弱酸の電解質多層膜は、浸漬する溶液の pH によって高分子電解質のイオン化率が変化するため、多層膜が再配列して膜の微細構造が変化したと考えられる。

この多層膜をパターン成長させるために、高分子の吸着を妨げる官能基を持つブロック共重合体をレジストとして試みた。高分子

電解質多層膜は、静電相互作用によって製膜されるため、電荷を持たない表面への吸着・成長は抑えられる。特に、ポリエチレングリコール (PEG) を末端に持つ表面での多層膜成長が著しく遅いことが知られている。そこで、種々の、PEG を持つ共重合体をレジストとして検討した。共重合体のパターン配置には、ポリジメチルシロキサン・シリコンラバースタンプで、マイクロコンタクトプリントした。共重合体をスタンプに付着させ、その後基板上にトランスファーさせるための、スタンプと基板の表面処理剤を検討した。また、共重合体をスタンプ下基板上での高分子電解質多層膜のパターン膜の合成条件について調べた。

合成した高分子テンプレートは、SEM, TEM, AFM による微構造観察、水晶振動子を用いた析出量測定、赤外分光装置によってキャラクター化を行った。

(2) セラミックス析出条件の検討

得られたパターン多孔性高分子テンプレート上で、酸化物セラミックスを水溶液から析出合成させた。酸化物セラミックスとしては、酸化亜鉛、酸化チタンを検討し、水溶液からの析出条件について調べた。セラミックスの析出には、ナノ金属粒子を触媒に用いる無電解析出法、錯イオンの加水分解による液相析出法を適用した。

その結果、高分子の微構造を鋳型にしたセラミックスのパターン構造を得ることができた。析出させたセラミックスの粒子および薄膜は、微構造観察、赤外分光、水晶振動子を用いた析出量測定等によるキャラクター化を行って析出過程を追い、析出メカニズムの解明を行った。

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 5 件)

- ① K. Koumoto, N. Saito et al., Nano-Micro Patterning of Inorganic Thin Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, p. 1337-1376 (2008)、査読有
- ② F. Grasset, N. Saito et al., Design of new M@ZnO nanocolloids: synthesis and shaping, *Int. J. Nanotechnol.*, 5, p. 708-721 (2008)、査読有
- ③ N. Ohashi, N. Saito et al., 酸化亜鉛の欠陥構造と物性、マテリアルインテグレーション、21, p. 21-28, (2008)、査読無

- ④ 齋藤紀子, 羽田肇, 河本邦仁
Influences of Growth Conditions to Morphology of ZnO Thin Films Electrolessly Deposited on Pd Catalyst, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115, p. 850-855 (2007)、査読有

- ⑤ 羽田肇, 齋藤紀子 他、二次イオン質量分析を用いた酸化亜鉛薄膜のキャラクター化、*真空*, 50 p. 123-127 (2007)、査読無

[学会発表] (計 6 件)

- ① 松本研司, 齋藤紀子他、均一沈殿法による球状酸化亜鉛の合成、日本セラミックス協会2009年年会2009/3/17、千葉県野田市
- ② 松本研司, 齋藤紀子他、化学センサ応用を目指した球状ZnO粒子の合成、第3回バイオ・ナノテクフォーラムシンポジウム、2009/3/12、東京
- ③ 齋藤紀子、生物から学んだセラミックスの低温合成、物質・材料研究機構 Learning from Natureセミナー、2009/2/5、つくば市
- ④ 松本研司, 齋藤紀子他、水-有機液相系からの酸化亜鉛粉体の合成、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008/9/17、北九州市
- ⑤ 齋藤紀子, 羽田肇, 河本邦仁、水溶液からの酸化亜鉛薄膜の無電界析出過程、第18回日本MRS学術シンポジウム、2007/12/8、東京
- ⑥ 齋藤紀子, 羽田肇 他、Catalytic Growth of ZnO Thin Film in Aqueous Solution、International Symposium on Sustainable Energy & Materials、2007/10/30、沖縄

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：無機凝集粒子
発明者：齋藤紀子他
権利者：物質・材料研究機構
種類：特願
番号：2009-55790
出願年月日：2009. 3. 10
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 紀子 (SAITO NORIKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・センサ
材料センター・主任研究員
研究者番号：20354417

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

研究協力者

羽田 肇 (HANEDA HAJIME)
独立行政法人物質・材料研究機構・センサ
材料センター・センター長

松本 研司 (MATSUMOTO KENJI)
九州大学 大学院生