

6. 有機・無機複合ナノ薄膜の構築と機能化

北九州市立大学・理化学研究所 国武豊喜

ナノテクノロジーに対する関心は急速に高まっている。しかし、この言葉の意味する範囲はきわめて広く、研究や技術開発の対象もさまざまである。化学的なナノテクノロジーである分子ナノテクノロジーに対象を限れば、その基本要素となるのは、単独分子の機能、超分子化学の方法論（分子認識とホストゲスト化学）および分子組織化の技術であろう。本講演では、このような分子的な方法論を用いて我々が研究してきた超薄膜の作成とその展開を中心に述べる。

1. 交互吸着と表面ゾルゲル法[1][2]

分子多層膜の作成法として、最近注目されているのが吸着現象に基づく方法である。10年ほど前、ドイツのDecherらは正電荷を持つ線状ポリマーと負電荷を持つ線状ポリマーとを固体基板に交互に吸着させるだけで、規則的な分子多層膜が出来てくることを見いだした。この手法は合成ポリマーだけでなく、DNAやタンパク質などの生体高分子や色素分子、粘土、半導体微粒子など電荷を持つ多様な物質を利用できるので、ナノ複合材料を作る手段としても優れている。

ゾルゲル法は無機ガラスや表面処理の方法として幅広く用いられてきた。我々は、超薄膜作成法として、ゾルゲル法の新たな展開を実現した。表面が活性水酸基で覆われた基板（活性化処理したシリコンウェーハやガラス板など）をゾルゲル法の原料である金属アルコキシドの溶液に浸すと、金属アルコキシドは表面でのみ反応して一分子層の膜を作る。表面に化学吸着した金属アルコキシドの最外層は反応せずに残っているので、水に触れると加水分解が起こって活性化される。この上にさらに金属アルコキシドを反応させると、二層目が生じる。これらの操作を続けると金属酸化物層を一層ずつ積み重ねることができる。（図1）我々はこれを表面ゾルゲル法と名付けた。一層ごとの厚みを1ナノメートル以下にとどめ、各層の吸着量はほぼ均一に保つことができるので、規則的な多層構造を持つ金属酸化物の膜が作成される。各吸着過程は独立しているので、異なる金属酸化物層の組み合わせも容易である。

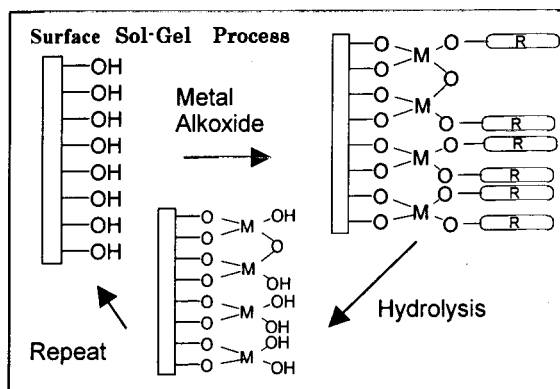


図1 表面ゾルゲル法

膜作成操作が極めて簡単という特徴があるので、表面ゾルゲル法も交互吸着法と同じく応用範囲が広がる。有機・無機ナノ複合体の作成はその一例である。水酸基を持つ有機化合物は、表面に化学吸着した金属アルコキシド層と容易に反応する。吸着原料として、金属アルコキシドおよび標準的なポリマーであるポリアクリル酸（多数の水酸基を含む）を組み合わせると、密な有機・無機の交互組織を持つナノ複合膜が得られる。有機層として、ポルフィリン色素などの電子活性化化合物を選べば、有機化合物と金属酸化物の両方の特長を生かした新しい電気・電子素材となる。

2. 分子鑄型[3]

さらに新しい展開として、分子鑄型への応用がある。用いた有機物に含まれる水酸基の数が少ないと、ナノ複合膜を作成した後で、有機成分を洗って除くことができる。除いた後の金属酸化物の層には有機成分の形状に応じた空孔が残る。すなわち、さまざまな形状の空孔を超薄膜中に設計することが可能となる。我々はすでに、この鑄型効果を利用して、有機カルボン酸やアミノ酸と特異的に再結合するナノ膜を作り出している。[4]チタニア薄膜中にジアミンなどの有機リガンドを導入すると、金属イオンの識別が可能となる。Cu²⁺とZn²⁺を鑄型イオンとして選び比較した。N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (SiED)を配位子前駆体として用いたとき、脱離と再結合のサイクルを繰り返すと結合能の低下が観察される。しかしながら、bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2SiED)を用いたときにはTiO₂ゲルマトリックスへの固定化が改善されるためか、繰り返しの安定性ははるかに良くなる。イオン選択性はインプリントされた金属錯体の立体配置に由来するものと思われる(図2)

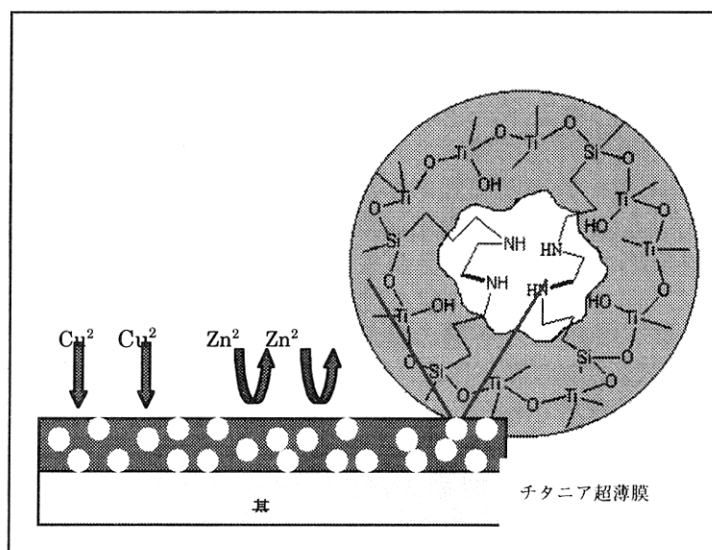


図2 分子鑄型

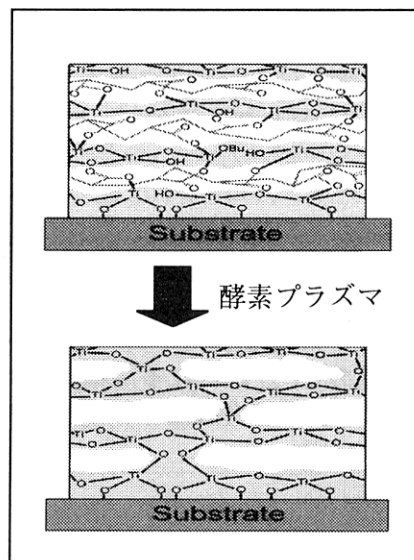


図3 TiO₂/PAA多層膜の酸素プラズマ処理

3. 酸素プラズマ処理による多孔性チタニア薄膜の作成[5]

多孔性の超薄膜材料は、電子材料、触媒支持体、センサーあるいは分離技術などに利用されている。これまで、多孔性金属酸化物薄膜は有機物鑄型を燃焼除去して作製されてきた。これに対し我々は、表面ゾルゲル法により作成した薄膜を低温酸素プラズマ処理して多孔性の金属酸化物薄膜を作成した。酸化チタン/ポリアクリル酸(PAA)の複合超薄膜を固体基板上に形成させ、

室温で酸素プラズマ処理して有機成分を取り除くことができる。(図3)走査型電子顕微鏡観察により、プラズマで処理された薄膜表面は均一でスムーズであることがわかる。このチタニア膜の密度が 0.54 g/cm^3 であり、アナターゼタイプ膜密度の $1/7$ 、ルチルタイプの $1/8$ 、バルクの酸化チタンの $1/3$ である。

一方、数百ナノメートルの直径を持つ単分散ラテックス粒子を、高分子で被覆した雲母基板上に静電的に吸着させる。続いて、内側コア(ラテックス粒子)を酸化除去すると、粒子被服膜は、元の粒子サイズよりも収縮する。収縮後の各粒子の位置は、基板上的元の場所と変わらない。また各粒子を繋ぐ極めて細いワイヤーが新しく形成される。すなわち密に配置したラテックス粒子群はネットワーク化された粒子群へと変化した。走査型電子顕微鏡にて詳細に観察すると、この収縮した粒子の内側は空洞になっていることが明らかとなった。

4. 分子ラッピング[6]

ナノ薄膜を介して周囲の媒体から空間的に孤立した分子性材料は、ユニークな物理化学的特性を示すと考えられ、分子自身の特性(溶解性、反応性、会合性、コンフォメーション特性)を制御することも期待できる。このため我々は、その初期的な研究として、蛍光分子(フルオレセイン)に着目し、チタニアゲル超薄膜による分子コーティングを検討した。

フルオレセインと50倍の $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ をイソプロパノール中で混合し、少量の水を添加した。蛍光ならびにUVスペクトルから、フルオレセインがチタニアゲルと結合していることが確認された。フルオレセイン/ TiO_2 -gel複合体にキャッピング剤(ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリクロロシラン、tert-ブチルリン酸など)を反応させると、蛍光消光が著しく抑制された。TEM観察からは、蛍光色素を含んだ直径 $40 \sim 100 \text{ nm}$ チタニア粒子が形成されることが確認された。(図4)これらの結果、キャッピング剤の添加により、チタニア超薄膜によるフルオレセインのラッピングが達成され、ヨウ素との物理的な接近が抑制されていることが明らかになった。

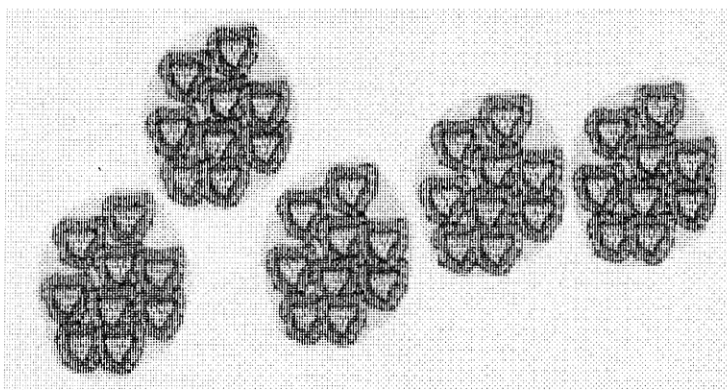


図4 TiO_2 にゲル層での被覆したフルオレセイン分子の集合模式図

References

- 1) I. Ichinose, H. Senzu, and T. Kunitake: *Chem. Mater.* **9**, 1296 (1997).
- 2) I. Ichinose, T. Kawakami, and T. Kunitake: *Adv. Mater.* **10**, 535 (1998).
- 3) S.-W. Lee, I. Ichinose, T. Kunitake: *Langmuir* **14**, 2857 (1998).
- 4) Jun-Hui He, T. Kunitake: *Chem. Lett.* 850-851 (2001)
- 5) J. Huang, I. Ichinose, T. Kunitake: *Chem. Mater.*, in press
- 6) I. Ichinose, T. Kunitake: *Chem. Lett.*, 626-627 (2001)