親水／疎水基板へのメゾポーラスシリカ膜の成長

杉村博之*, 穂積 篤*, 牛山和哉*, 高井 治*, 興戸正純**

Growth of Mesoporous Silica Films on Hydrophilic or Hydrophobic Surfaces

Hiroyuki SUGIMURA*, Atsushi HOZUMI*, Kazuya USHIYAMA*, Osamu TAKAI*
and Masazumi OKIDO****Key Words**: Mesoporous Silica, Organosilane Self-Assembled Monolayer, Molecular Recognition, Photolithography, Biomimetic Materials Processing

1. 緒 言

両親媒性有機分子はある濃度範囲で、棒状ミセルが数 nm 以下の間隔で整列した六方晶相リフトロピック液晶ミセルを形成する。この液晶ミセルをテンプレートに用いて、ナノ細孔がヘキサゴナル配置で規則的に並んでいる六方晶多孔質酸化シリコン(メゾポーラスシリカ, MPS)を作製することができる^{1,2)}。この MPS をグラファイトや雲母の劈開面上へ堆積させると、配向性のそろった膜ができることが知られている^{3,4)}。

本論文では、MPS 膜の微細構造制御を目的とし、まず基板の親水性／疎水性がどのような影響を与えるか調べた結果について報告する。

2. 実 験

実験には 3 種類の基板を用いた。ひとつは、紫外線－オゾン洗浄によって、水滴接触角がほぼ 0 度になるまで親水化したシリコン単結晶(100 面)基板である。疎水性基板は、光洗浄したシリコン基板の上に、有機シラン単分子膜を被覆することによって作製した(水滴接触角 100 度 強)。原料に octadecyltrimethoxysilane ($C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$)を用い、気相法によって被覆した⁵⁾。上記の疎水性有機シラン単分子膜被覆基板に、フォトマスク越しにエキシマランプ光(波長 172 nm, ウシオ電機, UEM 20-172)を照射しパターンニングしたものを第 3 の基板として用いた。光照射された領域では単分子膜が光酸化によって分解・除去され、親水性の酸化シリコン表面が露出している⁶⁾。

これら 3 種類の基板上に、cetyltrimethylammonium-chloride(CTA: $H_3C(CH_2)_{15}N+(CH_3)_3Cl^-$), 塩酸(HCl), tetraethoxysilane (TEOS: $Si(OC_2H_5)_4$)の混合水溶液から、MPS 膜を堆積させた。反応溶液のモル比は、 $H_2O:HCl:CTA:TEOS=100:7:0.11:0.1$ とした。基板を液面上に浮かべ、溶液をかくはんせず静止したままで室温で 5 時間反応させた。反応後、基板を取り出して純水で洗浄し乾燥させた。取り出した基板を、赤外吸収分光(バイオラッド, FTS-175 C), X 線回折(理学電機, RINT 2200), 原子間力顕微鏡(AFM: arc Scientific Instruments, Autoprobe-LS), 光学顕微鏡(ニコン, Optiphot 100 S)によって評価した。

3. 結果および考察

酸性水溶液中で TEOS 分子は加水分解され、 $Si(O^-)_4$ となる。一方、カチオン性界面活性剤である CTA は、親水性の N^+ を外側へ向けたミセルを形成する。したがって、 $Si(O^-)_4$ イオンは、正に帯電したミセル表面へ集合し、ミセルを包むように重合膜を形成する。図 1 a, b に、親水性基板、疎水性基板上に堆積した MPS の赤外吸収スペクトルを示す。シリコン基板では全く見られない C-H 結合による吸収が、MPS 膜では 2800~2900 cm^{-1} 付近に存在する(図 1 a)。また、酸化シリコンに

Fig. 1 IR absorption spectra (a and b) and X-ray diffraction patterns (c) of MPS films.

*名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Graduate School of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

**名古屋大学 理工学総合研究センター(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Center for Integrated Research in Sci. and Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Fig. 2 Surface morphology of a MPS film deposited on a photopatterned ODS monolayer.

a: Dark-field optical microscope photograph, b: AFM image the MPS film on the hydrophobic region, c: AFM image the MPS film on the hydrophilic region.

由来する吸収ピークが、 $1000\sim1200\text{ cm}^{-1}$ 付近にみられる(図1 b)。シリコン自然酸化膜の吸収ピークと比べると、ブロードでいくつかの成分からなっている。完全に加水分解していない TEOS 由来する Si-O-C 結合による吸収が含まれているものと考えられる。

図1 cに、MPS 膜の X線回折図形を示す。どちらの基板でも、 $2\theta \approx 2.5^\circ$ に回折ピークが見られた。繰り返し長約 3.5 nm の周期構造が、基板と平行な面内にあることを示している。回折ピーク強度を見ると、疎水性基板のほうが約 3 倍回折ピーク強度が大きい。赤外吸収の結果は、どちらの基板にもほぼ同量の堆積物が存在することを示しており、回折ピーク強度の違いは、疎水基板上の方が、MPS の細孔の軸が基板と平行に配向している度合いが大きいからである。

光パターニングした基板上的 MPS 膜の光学顕微鏡写真(暗視野像)を図2 aに示す。明るく見える部分が、光照射によって親水化された領域である。暗視野顕微鏡では散乱光を結像させるため、凹凸の多い場所の方が明るく観察される。したがって、親水性領域に堆積した MPS の方が、疎水性領域に堆積した MPS より凹凸が大きいことになる。それぞれの領域(図2 aに示した b, c の領域)を、AFM により観察した結果からも、そのことがわかる(図2 b, c)。親水性領域に成長した MPS 膜(図2 b)の表面は、直径 $2\sim4\text{ }\mu\text{m}$ の円盤状の堆積物と、幅 $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ の紐状の堆積物で覆われている。塩酸性中で合成された MPS で典型的に見られる形状である²⁾。疎水性基板上に成長した MPS 膜は、大きなうねりはあるが、比較的平坦な表面をしている。

疎水性基板表面でカチオン性界面活性剤分子は、界面活性剤分子のアルキル鎖と基板表面分子とが疎水性相互作用により集合し、棒状ミセルを縦に半分に断ち割って基板上に伏せた形状の半ミセルが基板上に配列している特異な会合体を形成する(図3)⁷⁾ 疎水基板上での MPS 成長では、この界面分子会合体の構造に倣うように棒状ミセルがヘキサゴナルに配置した液晶が形成される。その結果、堆積する MPS 膜の細孔は基板表面に平行に配向することになる。一方、親水性基板の表面は、酸化

Fig. 3 A half-cylindrical micellar array formed on a hydrophobic substrate.

シリコンでおおわれているため、図3のような界面ミセルは形成されない。親水基板上の MPS 膜が、液相中で成長し沈殿した MPS と同じ形状²⁾であったことから考えて、液中で形成された微小 MPS クラスタが基板表面に吸着し、それを核として成長したのではないかと考えられる。

4. 結 論

MPS 膜を親水性基板・疎水性基板に成長させ、その結晶構造および表面モルフォロジーを観察した。疎水性基板表面での MPS 成長においては、単分子膜と界面活性剤分子間の疎水性相互作用によって界面活性剤分子が特異的に配向し MPS 結晶の配向成長を促した。この場合、有機シラン単分子膜は、一種の分子認識機能を発揮したと考えることができる。フォトリソグラフィによって基板上に親水/疎水性からなる微細パターンを形成しておくことによって、MPS 膜の配向・モルフォロジーを局所的に制御することができた。有機シラン分子とリソグラフィによる微細パターン化を組み合わせれば、基板表面の分子配列と幾何学的微細構造を両方とも制御でき、より高度な結晶成長制御・微細構造制御が可能になる。

本研究は、名古屋大学・理工科学総合研究センターの学際共同研究プログラムによって行われた。

(Received December 11, 1998; Accepted April 14, 1999)

文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck; *Nature*, 359, 710 (1992)
- 2) H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin; *Science*, 386, 692 (1997)
- 3) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov and G. A. Ozin; *J. Mater. Chem.*, 7, 1285 (1997)
- 4) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara and G. A. Ozin; *Nature*, 379, 703 (1996)
- 5) H. Sugimura and N. Nakagiri; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 10, 661 (1997)
- 6) H. Sugimura and N. Nakagiri; *Appl. Phys. A*, 66, S 427 (1998)
- 7) S. Manne and H. E. Gaub; *Science*, 270, 1480 (1995)