

日本化学会研究会

「低次元系光機能材料研究会」

ニュースレター

(2013年11月)

1. 巻頭言

「Salon de la chimie」

首都大学東京 高木 慎介

2. レビュー

「異方的物性発現に向けたメソ構造体薄膜の配向制御」

キャノン株式会社技術フロンティア研究センター 宮田 浩克

1 1. トピック

「粘土鉱物ナノシートコロイドの液晶性」

福岡工業大学 宮元 展義

1 5. 関連学会レポート

愛媛大学 佐藤 久子

1 7. 会告

1 8. 編集後記

■ 巻頭言 ■

“Salon de la chimie”

首都大学東京大学院都市環境科学研究科、高木 慎介

“Salon”という言葉は日常に用いられるが、フランス語を起源とした様々な意味を持つ言葉である。国語辞書（大辞泉）によれば、次の四通りの意味が記されている（一部改変）。

意味1 洋風の客間。応接室。また、ホテル・客船などの談話室。

意味2 ヨーロッパ、特にフランスで、邸宅の客間で開いた社交的な集まり。多くの芸術家、文学者を輩出した。

意味3 美術の展覧会。

意味4 美容や飲食などの接客を主とする業種・店舗につける語。

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」は、前身である日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」を含めると、既に発足から6年以上が経過している。この研究会は、予算の共同申請など金銭がまったく絡まないわけではないが、原則として、そのような利害関係を越えた純粋な学術集団である。純粋な学問的興味に力点を置いた研究会が6年間存続し、さらに発展していることは素晴らしいことであり、多くの関係者の情熱に敬意を払いたい。近年の研究予算は、基本研究費的なものが削られ、競争的研究費へと大きくシフトしている。大学においては、もはや、外部研究資金獲得能力がなければ教育もままならない状況となっている。そのような環境においては、外部資金獲得のために、必然的に目の前の成果を追い求めるようになり、時には、流れに棹さず研究に傾きがちである。真に独創的で短期間で成果の出にくい研究では、論文を量産することができず、外部資金獲得に不利になりがちである。昨今は、企業人も大学人も目の前の成果に追い立てられている。最高学府である大学、大学院においても、純粋な学術研究を行うのはなかなか困難な状況である。国民の税金を投入して研究を進めるのであるから、その成果が求められるのは当然ではあるが、短期に目に見える成果、見た目に華々しい成果ばかりが評価されるのは問題であろう。日本の経済状況を考えた時、背に腹は代えられぬ苦渋の評価法ではあるかも知れないが、そのような状況であるからこそ、純粋に学問的な、または、長期の視点に立った研究の重要性も語られるべきである。国家全体としては、短期集中型の研究、長期・萌芽型の研究などがバランスよく行われるべきである。しかし、個人の研究者、開発者が単独で、純粋に学問的な気概を保ち、研究を推進していくことはなかなか精神力を必要とするであろう。それゆえに、「低次元系光機能材料研究会」は貴重な場となりうる。実際に、利害関係抜きに、純粋に学問的に引きつけ合う人々の交流の場“Salon”として機能してきていると感じられる。“Salon”の意味2は、批判もあるだろうが、まさに人間としての崇高な営みを具現化したものである。そこから、人間にとって重要な、多くの文学、芸術が発信されて来た。人はパンのみにて生きるにあらず、である。本研究会は、純粋に、ナノシート、層状化合物などの低次元系材料の重要性、楽しさに共感した人たちが集まっている場であり、まさに“Salon de la chimie（化学のサロン）”となりうる場である。本研究会が、共通した興味を持った人々、しかも幅広いバックグラウンドを持った人々が集まる場として機能し（意味2）、時には、くつろげる応接室として（意味1）、さらに多くの人々が気軽に出入りできる場として（意味4）機能することを願ってやまない。このような場から、ひいては多くの傑出した成果が創出され、研究成果の展覧会が開けるような場（意味3）となることを信じている。本研究会は、前身を含めると6年を経たとはいえ、まだまだ“Salon”として未整備な部分が多いであろう。独自の研究講演会・サマーセミナーの開催、日本化学会春季年会での特別企画、国際会議（Pacifichemなど）でのセッション企画、ニュースレターの発刊など、目に見える活動が育ってきている。さらに、会員をはじめとする関係者各位の積極的なご参加と忌憚ないご意見により、本研究会が益々発展していくことを祈っている。

著者紹介

高木 慎介（たかぎ しんすけ）

首都大学東京・准教授

略歴：東京都立大学工学部博士課程中退、東京都立大学工学部助手、米国Tulane大学招聘研究員（兼任）、さきがけ研究員（兼任）などを経て、平成18年、首都大学東京大学院都市環境科学研究科准教授、平成19年度より大阪府立大学客員准教授兼任、現在に至る。活動：粘土科学編集員、Langmuir Advisory Editorial Board（予定）など。受賞：アジア光化学協会奨励賞、日本粘土学会奨励賞、日本化学会 化学のフロンティア2005など。

現在の研究分野/テーマ：人工光捕集系/人工光合成系の構築、ナノシートを基盤とした光機能性材料の開発



異方的物性発現に向けたメソ構造体薄膜の配向制御

キヤノン株式会社技術フロンティア研究センター、宮田浩克

1. はじめに

材料のナノスケールでの精密構造制御は、バルク材料とは異なるユニークな物性を有する機能性材料の実現を可能にする。ナノスケールでの材料の複合化は、機能性分子等の精密な空間配置、配向制御、外部環境からの隔離を可能にする、新規物性発現のための有効な手段である。また、単一の材料でも、ナノスケールで制御された構造そのものが、その制御されたパラメータに由来する特異な物性を発現することも多い。次世代の新規機能性材料開発を考える上で、材料のナノスケールにおける制御は不可欠な技術であり、本研究会の研究領域は学術上、産業上の重要性が極めて高いと考えられる。

界面活性剤と無機物前駆体の協奏的自己集合（図1）によって形成される、結晶に類似した高い構造規則性を持ったナノ空間を提供し得る材料であるメソ構造体（メソポーラス材料）は、そのナノ空間を利用した材料の複合化によって、新規な物性発現を期待できる材料である。メソ構造体は、また、種々の形態制御が可能で、発現した物性を機能させるのに好ましい形態である薄膜化が容易である。このメソ構造体薄膜は、種々の手法によって、基板面内における結晶学的方位を制御することができ、それは、巨視的なスケールでの異方的物性の発現を可能にする。本レビューでは、メソ構造体薄膜の巨視的スケールでの配向制御技術について述べ、配向制御によって発現されるいくつかの異方的光学物性に関する紹介を行う。

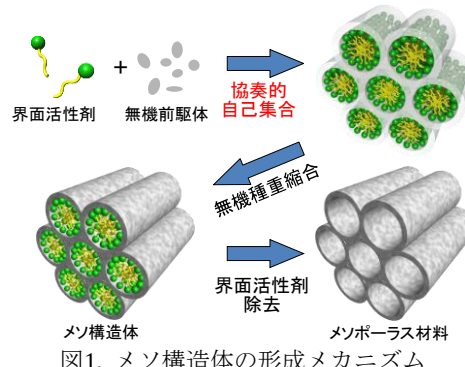


図1. メソ構造体の形成メカニズム

2. 配向性メソ構造体薄膜

2-1. メソ構造体薄膜¹⁾⁻⁴⁾

高い構造規則性を有するメソ構造体薄膜のフレームワークを構成する最も一般的な材料はシリカである。シリカメソ構造体薄膜は、界面活性剤を含むシリカ前駆体溶液を基板に塗布し乾燥させるゾルゲル法に基づく方法⁵⁾⁻⁹⁾、界面活性剤とシリカ前駆体を含む溶液中での水熱合成反応による方法^{10),11)}、水を含んだ界面活性剤の膜に気相からシリカ前駆体を供給する方法¹²⁾⁻¹⁴⁾等により作製することができる。シリカ源としては、テトラエトキシシラン（TEOS）のようなアルコキシドが一般的に用いられる。ゾルゲル法に基づく作製法は、構造規定剤として、親水基がポリエチレンオキシドである非イオン性界面活性剤を用い、金属アルコキシドやハロゲン化金属を無機材料源に用いることで、シリカ以外の材質でもメソ構造体薄膜を形成できる拡張性に優れた手法であり^{3),4),15)-17)}、成膜方法も、ディップコート、スピコート、ミストコート等幅広い。メソ構造体の形成には、界面活性剤ミセルが形成するリोटロピック液晶相が深く関わっており、この液晶相と基板表面の相互作用によって、基板に対するメソ構造体の結晶学的方位が決定される。例えば、シリンドラー状ミセルから構成される、2次元ヘキサゴナル構造のメソ構造体薄膜の場合、殆どの基板上において、ミセルは基板に対して平行に配置され、ヘキサゴナル構造の<01>方向が基板に垂直になるように配向する。2次元ヘキサゴナル構造を有するシリカメソ構造体薄膜の断面の走査電子顕微鏡（SEM）像を図2に示す。形成されたメソ構造体薄膜から、焼成等の方法によって界面活性剤を除去することによって、中空の細孔を有するメソポーラス材料薄膜が得られる。メソ構造体の安定性は無機材料の種類に大きく依存し、シリカでは界面活性剤除去による構造変化が小さいが、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物では、界面活性剤除去により、メソ構造が崩壊してしまうものがある。この違いは、主に酸化物を構成するビルディングユニットと、その結合様式による。SiO₄四面体が頂点を共有して連結した構造のシリカはフレキシビリティが高いため、小さな細孔壁厚でも界面活性剤の支え無しに構造を保持するに足る無機種のネットワークを構築できると考えられる。一方で、八面体が稜を共有する構造の金属酸化物は、フレキシビリティが小さく、3次元的なネットワークをコンパクトに形成することが難しく、細孔壁厚が小さい場合には構造を保持するのに必要な強度を得られないと考えられる。

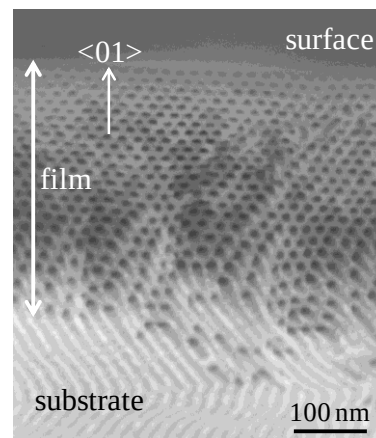


図2. メソ構造体薄膜の断面SEM像

図2. メソ構造体薄膜の断面SEM像。断面SEM像は、基板（substrate）上に形成されたメソ構造体薄膜（film）を示している。薄膜の厚さは約100 nmと推定される。薄膜の内部には、シリンドラー状のミセル構造が観察され、その配向は基板に対して垂直であることが示されている。

2-2. メソ構造体薄膜の面内配向制御

上述のように、基板表面において面外方向のメソ構造体薄膜の結晶学上の方位は一義的に決定されることが多い。しかし、膜の面内における配向は、特にガラスなどの等方的な基板上では制御されない。この結果、シリンダー状ミセルの場合には面内においてシリンダーが曲がりくねった構造をとったり、球状ミセルの場合には面内における方位の異なる複数のドメインが形成されたりすることになる。メソ構造体は、その、結晶様の構造が特徴であり、その対称性や異方性を活かした物性の発現が期待されるのだが、上述のように、面内での方位が制御されておらず微小な領域で方位が変化する場合には、巨視的に見ると、その構造は等方的な構造と同じことになる。結晶に例え

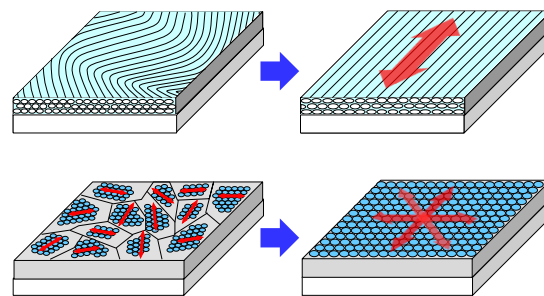


図3. メソ構造体薄膜の配向制御：(上)シリンダー状ミセル (下)球状ミセル

ると、この構造は、基板に対する配向性を持つが面内ではランダムな方向を向いた微小な結晶子から構成される多結晶薄膜ということができる。この多結晶様構造の場合には、巨視的なスケールで、メソ構造の局所構造に由来するような物性を発現させることはできず、そのためには、図3に示すように、膜面内での配向方向を精密に制御し、単結晶的な構造を有するメソ構造体薄膜を作製する必要がある。

メソ構造体薄膜の面内での配向制御は大別して2つの方法で達成される。一方は、反応溶液の流動^{18),19)}や強磁場^{20),21)}、シアストレス²²⁾⁻²⁴⁾のような外場を用いる方法で、もう一方は、表面に構造異方性を有する基板を用いる方法である。いずれも、液晶の配向制御法と共通する手法である。前者は、外場を発生させるための装置が必要になり、また、実際に達成される配向制御性は必ずしも高いものではないが、後者は、特別な装置を必要とせず、非常に高い配向制御性を達成できるという特長を有する。ここでは、後者の、異方性基板を用いた配向制御に関して詳細に述べる。

構造異方性を有する基板と一口に言っても、その異方性には様々なスケールのものがあるが、メソ構造体薄膜は、様々なスケールの異方性を有する基板を用いて配向制御を行うことが可能である。以下、スケールの異なる異方性を有する基板を用いたメソ構造体薄膜の配向制御について詳細に述べる。

2-2-1. 原子レベルでの異方性を有する基板を用いた配向制御^{10),11),25)-27)}

単結晶表面は、原子レベルでの異方性を有する基板とみなすことができる。マイカ¹⁰⁾やグラファイト^{11),25)}のような層状結晶の劈開面上にシリカメソ構造体薄膜を作製すると、下地基板の面内構造異方性を反映して、メソ構造体薄膜にも構造異方性が現れる。マイカやグラファイトは3回対称軸を有するため、複数の配向方向が現れるのが必然であるが、ゾルーゲル法によってマイカ上に作製したシリカメソ構造体薄膜においては、興味深いことに非常に高い一軸配向性の達成が報告されている²⁶⁾。面内配向を達成し得る単結晶基板は、層状結晶の劈開面に限定されるものではない。筆者らは、結晶方位の異なるシリコン基板上に水熱合成法でシリカメソ構造体薄膜を作製し、原子配置の異方性の強い(110)面上で一方向にメソチャネルが配向制御されることを報告している²⁷⁾。単結晶基板表面での配向性シリカメソ構造体薄膜形成は、セチルトリメチルアンモニウムハライド(C16TMA)のようなカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン10セチルエーテル(Brij56)のような非イオン性界面活性剤で達成されている。

2-2-2. 分子レベルでの異方性を有する基板を用いた配向制御²⁸⁾⁻³⁸⁾

上述のように、単結晶基板を用いて、メソ構造体薄膜面内における構造の配向を制御することができる。しかし、配向性メソ構造体薄膜を光学素子等に応用する場合には、配向性薄膜は、ガラスのような一般の基板上に、配向方向を自在に制御して作製することが望まれる。メソ構造材料薄膜は、その形成過程において液晶的な挙動を示すため、液晶の配向制御に用いられる、配向膜を用いた手法によって配向制御が可能である。これは、基板表面に異方性を有する材料コーティングを施すもので、いくつかの配向膜が適用可能である。

(1) 構造異方性を有する高分子膜を配向膜として用いたメソ構造体薄膜の配向制御

ラビング法は、液晶ディスプレイの製造に古くから用いられてきた方法で、ポリイミドのような高分子薄膜を、布を巻いたローラー等を用いて一方向に擦るという操作である。ラビングによる液晶配向のメカニズムは未だ完全には理解されていないが、布の繊維との機械的接触によるラビング方向に沿った微細な溝の形成と、摩擦による高分子鎖の延伸—配向効果の、二つの異方性付与があると考えられている。筆者らは、ラビングを施したポリイミド膜を形成した基板上で、疎水部がアルキル基である、C16TMAやBrij56等の界面活性剤を用いてシリカメソ構造体薄膜を作製すると、膜面内での配向が達成されることを見出した²⁸⁾⁻³¹⁾。配向方向、および配向制御性は、使用するポリイミドの構造に大きく依存し、ヘキサメチレン基を構造中に含むフレキシブルなポリイミドを用いることで、例えば、膜全面においてラビング方向と垂直な方向に高度にシリンダー状ミセルが配向制御されたメソ構造体薄膜を作製することが可能である^{29),30)}。ラビングによって、基板上のポリイミ

ド分子鎖が延伸方向に配向し、この分子鎖に対して異方的に界面活性剤分子が吸着する結果、図4に示すようにラビング方向に垂直に配向した半円柱状表面ミセルが形成され、液晶の弾力的な性質によって膜全体のミセルの配向方向が、この表面ミセルの方向に揃うことによって全体の配向が決定されるものと筆者らは考察している。この手法で作製したメソ構造体薄膜は、焼成して界面活性剤を除去することでポーラス化することができるが、この時、基板上に形成したポリイミド配向膜も同時に除去されるため、基板上に直接メソポーラス膜を作製することができる。

このラビング処理を施したポリイミド膜の配向規制力は強く、水熱合成法^{29),30)}、ディップコート法³¹⁾、スピスコート法等、種々の手法で配向性メソ構造体を作製することができる。シリンダー状ミセルの配向制御性は高く、ゾルゲル法で作製した膜においては、面内X線回折分析のロックンギンカーブ半値幅で見積もった配向分布を5°未満程度に制御し得る³¹⁾。ラビング処理を施したポリイミドをコートした基板上に形成された2次元ヘキサゴナル構造の配向性シリカメソ構造体薄膜の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像、及び面内X線回折分析ロックンギンカーブのプロファイルを図5に示す。

ラビング処理を施したポリイミド上では、シリンダー状ミセルに限らず、球状ミセルの面内配置の制御も可能で、

この場合には、単結晶ライクな構造のメソ構造体が形成される^{32),33)}。また、ゾルゲル反応に基づく方法によれば、系を最適化することによって、ラビング処理ポリイミド基板上で、シリカよりも重縮合反応速度の大きな、酸化チタンのような遷移金属酸化物でも配向性メソ構造体薄膜を作製することもできる³⁴⁾。2-1で述べたように、材質がシリカの場合には焼成後の構造保持が容易であるが、酸化チタン等の場合には、界面活性剤除去に伴い構造が崩壊してしまうために、ポーラス化のためには、フレームワークを補強した後で焼成プロセスを行う等の工夫が必要である³⁴⁾。

ラビング法に類似した方法として、高分子のラングミュアプロジェクト (LB) 膜を使用する方法がある³⁵⁾。我々が用いた手法は、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のアミン塩を水面に展開してラングミュア膜を作製し、これに対して、水中への基板挿入と引き上げを繰り返すことによって、多層のLB膜を基板上に形成するもので、加熱してアミンの脱離とイミド化を起こすことでポリイミドLB膜を作製することができる。このようにして作製したポリイミドLB膜中では、分子鎖が、LB膜作成時の基板の引き上げ方向に平行に配向する。この基板を用いても、上記のラビング処理を施したポリイミド膜を形成した基板と同様に配向性のシリカメソ構造体薄膜を作製することができる、シリンダー状ミセルの配向方向は、ポリイミド分子鎖の配向方向と垂直である。LB膜の表面は高い平坦性を有することから、観測されたミセルの配向は基板の形状に起因するものではなく、基板の高分子鎖と界面活性剤のアルキル鎖との相互作用によるものであることが明らかである。

光によって異方性を付与した高分子材料膜も、液晶ディスプレイ製造における液晶配向に用いられている。Sekiらは、偏光照射によって異方性を付与した高分子膜を用いた、配向性シリカメソ構造体薄膜の作製を報告している^{36),37)}。使用された材料は、液晶的性質を有する光架橋性ポリマーpoly[6-(4-(4'-methoxycinnamoyloxy)biphenyloxy)hexyl methacrylate]で、この高分子膜は、照射した光の偏光方向に平行な方向に架橋が起こる。この高分子膜上では、偏光方向、つまり架橋した方向に垂直な方向にミセルが配向制御される³⁷⁾。この、光によって配向を制御する手法は、高分子膜の異なる領域に偏光方向を変えて光照射することによって、配向方向の異なる複数の領域を含むシリカメソ構造体薄膜を一つの基板上に形成することが容易であるという特長を有している。

構造異方性を有する高分子膜上で配向性メソ構造体薄膜を形成し得る界面活性剤は、前述したように、疎水部がアルキル基から構成されるものに限定されており、Pluronic P123のようなポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド系ブロックコポリマーでは良好な配向が達成されないため、SBA-15のように構造周期の大きなメソ構造体の配向薄膜を作製することは従来できていなかった。これに対して、筆者らは、最近、配向性メソ構造体薄膜を形成し得るアルキル基を含む界面活性剤と、構造周期の大きなメソ構造体薄膜を形成し得るブロックコポリマー系界面活性剤を混合して用いると、ラビング処

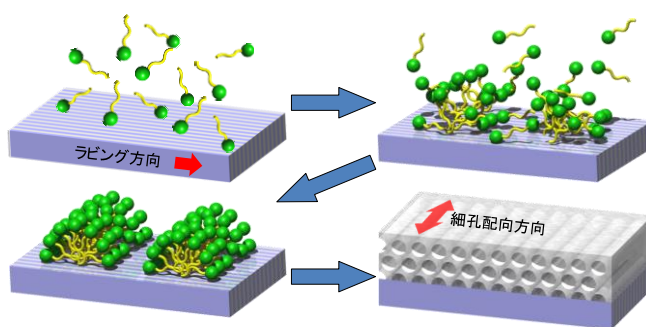


図4. ラビング処理を施したポリイミドをコートした基板上での配向性メソ構造体薄膜の形成メカニズム

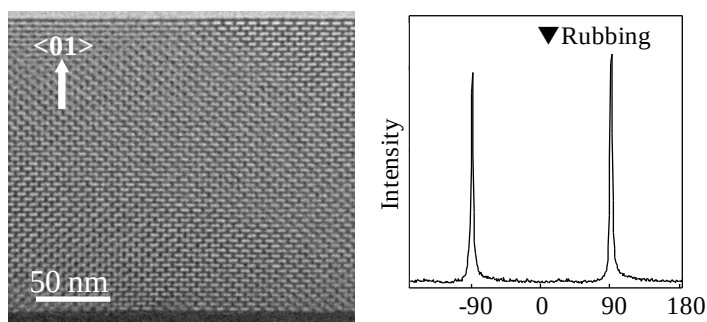


図5. ラビング処理ポリイミド基板上にゾルゲル法によって形成されたシリカメソ構造体薄膜の(左)断面TEM像、(右)面内X線回折ロックンギンカーブ

理ポリイミド基板上で大きな構造周期の配向性シリカメソ構造体薄膜が得られることを見出した³⁸⁾。この場合、アルキル基を含む界面活性剤がポリイミド基板上に異方性を持って選択吸着して配向性表面ミセルを形成し、その上に、面内方向での構造周期を一定に保ちつつ、基板表面から6層目くらいまで、膜厚方向の構造周期を徐々に変化させながら、ヘテロエピタキシャル的に構造周期の大きなメソ構造体層が形成されていくことが明らかとなった(図6)。配向性メソ構造体の構造周期拡大は、その応用範囲を広げる上で重要な課題であるが、この知見に基づき、界面の最適設計を行うことによって、さらなる構造周期の増大が期待できる。

(2) 分子スケールでの形状異方性を有するカーボン膜を配向膜として用いたメソ構造体薄膜の配向制御³⁹⁾

液晶素子の配向膜として、大面積のディスプレイには、高分子化合物の配向膜が使用されるが、光量の大きな条件の下で使用されるプロジェクター用の小型液晶素子には、シリカ等の無機物の斜方蒸着膜が配向膜として用いられることが多い。斜方蒸着膜は、セルフシャドリング効果によって形成される、蒸着方向に傾斜した微細なカラム状構造を有し、その構造異方性によって液晶を配向制御することができる。筆者らは、この斜方蒸着膜によってもメソ構造体薄膜の配向制御が可能ではないかと考え、80°の蒸着角度で製膜したシリカ斜方蒸着膜上に、水熱合成法によってシリカメソ構造体薄膜の作製を試みた。しかし、この基板上では、シリカメソ構造体は粒子状の形態となり、連続膜を得ることはできなかった。この原因は、基板表面が親水性であることにあると考え、斜方蒸着シリカ膜表面を、シランカップリング剤を用いて有機種で修飾したが、連続膜形成には至らなかった。そこで、筆者らは、さらに疎水性の高い材料としてカーボンに着目し、斜方カラムナ構造を有するカーボン膜の作製を試みた。カーボン膜は、通常の蒸着では形成することができないため、カーボン膜の形成が可能である、フィルタードアーケデポジション(FAD)を用いた。この手法によると、主としてSP³炭素から構成される、緻密なテトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)の膜が得られる。このFADによって、成膜角度を60°から85°の範囲で変化させて作製したta-C膜を評価した結果、60°程度の角度では均一な膜が形成される一方で、80°以上の成膜角度では、斜方蒸着シリカ膜にみられるような斜方カラムナ構造が確認され、成膜角度の増大に伴い表面のラフネスが増大する傾向が確認された。この膜の上に水熱合成法でシリカメソ構造体薄膜を形成したところ、70°以上の成膜角度の場合に、構造に異方性が確認された。シリカメソ構造体膜の配向制御性は、成膜角度が大きいほど高く、これは、表面ラフネスの変化と良い対比を示した。シリンドー状ミセルの配向方向は、成膜時の基板傾斜方向に対して垂直な方向で、達成された配向は、カラムエッジにおける異方的界面活性剤分子の吸着に起因すると考えられた。この斜方FADで形成したta-C膜のラフネスは、成膜角度に伴って増大するとはいうものの、85°で成膜した場合でもRMS値0.2~0.3 nmと小さく、オンゲストロームレベルの極めて小さな基板形状の異方性がメソ構造体薄膜の配向制御を決定づけていることが確認された³⁹⁾。

2-2-3. サブミクロンスケールの異方性を有する基板を用いた配向制御⁴⁰⁾⁻⁴⁶⁾

リソグラフィーによって作製される、矩形断面形状を有するサブミクロンスケールの溝の中で、ゾルゲル法によってシリカメソ構造体薄膜作製を行うと、メソ構造体の形成過程において現れる液晶相は、溝の底面と側面の両方からの規制力を受ける結果、溝の長手方向に沿った方向にシリンドー状細孔が配向する⁴⁰⁾。配向の状況は矩形溝の幅によって異なり、幅が2 μm程度になると配向が達成できなくなる。この方法では、上述のラビング処理を施した基板上では配向メソ構造体薄膜を形成することができないpolyethyleneoxide-b-polypropyleneoxide-b-polyethyleneoxide トリブロックコポリマーを構造規定剤として用いても配向制御が達成されるため、構造周期の大きな配向メソ構造体薄膜を得ることができる。但しこの場合、配向制御がなされるのは溝内部の領域であり、連続膜の形態での配向制御は難しい。メソ構造体の溝中での配向は、溝を形成する材料にも依存し、親水性の強さによって配向が変化することが報告されている⁴¹⁾。また、シリカメソ構造体薄膜形成におけるディップコーティング速度を変化させて、溝の深さに対する膜厚を変化させた場合、溝の高さよりも厚い膜が形成される、速いディップ速度の場合には、配向が確認されなくなるという報告がなされている⁴²⁾。メソ構造体を配向制御し得る溝は、リソグラフィーで作製したものに限定されるものではない。例えば、ポリイミド膜にレーザーを照射することによって作製される、曲面状の微細凹凸によっても配向制御は達成され、この場合には、溝の中のみならず、その基板上に形成されるメソ構造体薄膜全体の配向が制御されることがSuらによって報告されている^{43), 44)}。

上記微細溝中での配向に代表されるように、微細な空間内に閉じ込められたメソ構造体の構造は、その空間の形状に大きく依存する。微細空間中のメソ構造体の特異な配向状態に関しても、多くの研究例が報告されており、特に陽極酸化アルミナナノホール内の特異な構造に関して詳細な検討がなされている。これに関する詳細は、本論のスコープから少しずれるためここでは割愛するが、Stucky⁴⁵⁾ら、及びWu⁴⁶⁾によるレビュー等を参照されたい。

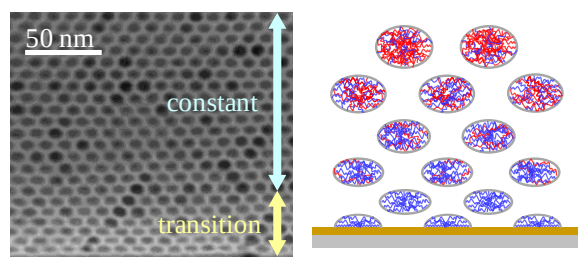


図6. ラビング処理ポリイミド基板上にBrij56とP123の混合物を用いて形成されたシリカメソ構造体薄膜の断面TEM像、及びその界面近傍の模式図

3. 配向メソ構造体薄膜における異方的物性の発現⁴⁷⁾⁻⁵⁵⁾

本論の冒頭で述べたように、メソ構造体薄膜の配向制御の目的は、シリンダー状ミセルに起因する異方性の高いナノ構造を、巨視的物性の異方性に反映させることである。メソ構造体薄膜作製に一般的に用いられるような界面活性剤を含んだ状態のメソ構造体薄膜は、そのままでは気の利いた物性を得ることが難しい。機能付与のためには、配向メソ構造体薄膜を、異方性の高い制御されたナノ空間として利用し、そのナノ空間内に機能性材料を導入する方法が最も一般的である。配向メソ構造体薄膜から、焼成や抽出等の方法で界面活性剤を除去した、配向メソポーラス膜の細孔内に導入し得る材料は、色素等の機能性有機分子、機能性ポリマー、金属、半導体等多岐にわたり、拡張性という点からも優れた手法であると言える。以下、筆者らのグループの成果を中心に、いくつかの研究例を紹介する。

(1) 機能性有機化合物を導入した配向メソポーラスシリカ膜⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾

層状結晶の層間のようなナノ空間に置かれた分子の、バルクとは異なる特異な物性の研究は広く行われているが、色素を導入した複合材料の光物性に関するものが多い。筆者らは、メソポーラスシリカ薄膜の細孔中に低分子色素が容易に取り込まれることを利用し、配向メソポーラスシリカ膜といくつかの色素との複合化を試み、光学物性を検討した。その結果、分子形状の異方性の高い、シアニン色素1,1A-diethyl-2,2A-cyanineを導入した場合には、細孔に平行な偏光の方が細孔に垂直な偏光よりも大きな吸収を有するという、明確な異方的光学物性を示すことを見出した⁴⁸⁾。シアニン色素の分子サイズは、メソポーラスシリカの細孔径よりもずっと小さいにもかかわらず、このような異方性が観測されたということは、シアニン色素が細孔内で異方性を持って吸着していることを示し、ナノ空間の曲率がゲスト種の配向を決定づけていると考えられた。比較として、細孔の面内配向制御がなされていないメソポーラスシリカ薄膜に同じ色素を導入した場合には、吸収強度の偏光依存性は全く観測されなかった。また、分子形状の異方性が小さいローダミン6Gを導入した場合には、吸収の偏光依存性は殆ど観測されず、導入する分子の形が異方的物性発現に大きく影響することが確認された。

直鎖状のポリマーは、形状異方性が極めて大きい分子と認識できる。従って、配向性シリンダー状メソ細孔に高分子材料を導入することができれば、大きな物性の異方性が期待できる。筆者らは、発光性の半導体高分子化合物である、MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) を、水熱合成法で作製した配向性メソポーラスシリカ薄膜の細孔中に導入し、高い光学的異方性を有する複合体薄膜を得ることに成功した⁴⁹⁾。メソポーラスシリカ薄膜のシリンダー状細孔は、基板に対して平行に形成されるため、理想的な構造が形成された場合、膜表面にはメソ孔の開口部が無く、ゲスト種の導入には困難が予想される。しかし、水熱合成で作製した実際のメソポーラスシリカ薄膜には、表面に不規則な無数の細孔が存在するため、膜内部のシリンダー状細孔は膜表面からの



図7. MEH-PPVを導入した配向メソポーラスシリカ薄膜の異方的吸収：細孔配向方向に（左）平行、（右）垂直な偏光で観察した像

accessibilityを有する。このため、低分子ゲスト種に比較すれば導入は困難であるものの、細孔内壁を疎水化処理し、十分な時間をかけることで、細孔内への高分子の導入が可能になる。シリンダー状メソ細孔内に導入されたポリマーは、必然的に、その分子鎖が細孔の長手方向に配向する。従って、MEH-PPVの共役鎖は膜全体にわたって一方向に配向制御されることになり、これが高い光学的な異方性を生み出す。この複合体薄膜は、MEH-PPVに起因する強い赤色の着色を示すが、その着色は、細孔の配向方向に垂直な偏光を通した場合にはほとんど確認できない（図7）。また、この複合体薄膜中のMEH-PPVからの発光は、殆ど完全に細孔の配向に偏光したものとなり、偏光二色比は10を超えるものであった。半導体ポリマーを導入した同様な複合体薄膜の形成は、ポリフルオレン系、ポリチオフェン系のポリマーでも確認されている。

この、MEH-PPVを導入した複合体薄膜を石英ガラス上に形成し、表面を石英ガラスと同じ屈折率のグリセリンでカバーすると、発光を屈折率の高い複合体薄膜内に閉じ込めた導波路構造を形成することができる。この場合、膜表面からの細孔の配向方向に平行な偏光励起光によって引き起こされる発光は、細孔の配向方向に垂直な端面からのみ起こることになり、その偏光状態は、上述のように、細孔の配向方向に平行なものとなる。この構成において、励起光強度を増大させていくと、励起光強度に対する非線形な発光強度の増大と、それに伴う発光スペクトルの狭線化が観測される⁵⁰⁾。これは、通常の発光よりも誘導放出が支配的になった結果であるが、そのスペクトルの狭線化の起こる閾値は、同じ濃度の配向制御されていないMEH-PPVを含むポリスチレン膜で観測される閾値に比較して約1/20という非常に低い値であった。これは、発光に関与するchromophoreが高度に配向制御された結果であり、制御されたナノ空間を用いたゲスト種の高度な配向制御が可能にした機能と言える。

(2) 金属ナノロッドを導入した配向メソポーラスシリカ膜^{47), 52)-54)}

上述のように、形態の異方性の大きな有機化合物を導入した配向性メソポーラスシリカ薄膜は顕著な異方的光学物性を示す。しかし、異方的光学物性を達成し得るゲスト種はそれに限定されず、例えば、配向性細孔内に金属を導入した場合にも明瞭な光学的異方性が観測される。金属微粒子は、その形状が異方性の高いロッド状の場合、そのロッドの長軸方向と短軸方向とでの表面プラズモンによる吸収波長が異なるために、光学的な異方性を示す。例えば、液晶中に金属ナノロッドを分散させ、液晶を配向制御することによって、巨視的なスケールで異方性を発現させた研究⁵¹⁾等が知られている。筆者らは、ラビング処理を施したポリイミドをIndium-tin oxide (ITO) 基板上に形成し、ゾルーゲル法によって、Brij56を構造規定剤に用い、配向性メソポーラスシリカ薄膜を作製した。この場合、焼成によって界面活性剤を除去する際に、基板表面のポリイミドも除去されるために、導電性基板上に直接配向性メソポーラスシリカ薄膜が形成された構造を形成することが可能になる。筆者らは、このITOを電極として用い、配向性メソポーラスシリカ膜の細孔中に、電解めっきによって白金を導入した⁵²⁾。白金は、メソポーラスシリカ薄膜の細孔中に高い均一性を持って導入され、配向性細孔内でのナノロッド形成は電子顕微鏡観察によって確認された。この電解めっきによる複合体形成は、ゾルーゲル法で作製したメソポーラスシリカ薄膜であっても、メソ孔同士を連結するcomplementary 細孔が存在し、それを通した物質の拡散が可能であるということを示している。

作製された複合体薄膜中では、白金ナノロッドが一方方向に配向しているため、個々のナノロッドに起因する異方性が巨視的な光学物性として発現される。白金ナノロッドの場合、長軸方向に平行な方向の吸収が可視域に強く表れるため、細孔の配向方向に平行な偏光でこの複合体薄膜を観察した場合には黒っぽく見え、一方、細孔の配向方向に垂直な偏光で観察した場合には吸収が少ないために明るく見えるという異方性を示す⁵²⁾。

金のナノロッドの場合には、表面プラズモンに起因する吸収が、長軸、短軸方向ともに可視域にあって、その吸収波長が異なるために、構造異方性はより顕著に現れる。電解めっきによる金の細孔均一充填は困難であったため、筆者らは細孔内に導入した塩化金酸を還元することによって、配向性細孔内に金を導入した複合体薄膜を作製した。この薄膜は、細孔配向方向に平行な偏光で観察した場合には青く、垂直な偏光で観察した場合には赤く見えるという、顕著な偏光依存性を示した (図8)。

Cuiらは、基板上の前駆体溶液に高温の空気を吹き付ける方法で作製した配向性メソポーラスシリカ膜中で、硝酸ニッケルの還元によって配向性ニッケルナノワイヤを作製し、その配向ニッケル膜を電極に用いた電気化学的反応に関する実験を行い、電気化学的挙動に対する配向性ナノワイヤ電極の異方性を報告している⁵³⁾。また、Kawamuraらは、マイカの劈開面を利用して作製した配向性メソポーラスシリカ膜中で、配向性金ナノ粒子を作製し、その光学的異方性に関する報告を行っている⁵⁴⁾。

(3) 配向メソポーラス薄膜に固有な異方的物性³⁴⁾

上述のように、配向性メソポーラスシリカの細孔中に、構造異方性の大きなゲスト種を導入することによって、個々のゲスト種が潜在的に有する物性の異方性を、巨視的スケールで発現させ得ることが示された。しかし、配向性メソポーラス薄膜自身が構造異方性を有している以上、細孔内に何も導入していない状態でも、何らかの異方性が観測されるはずである。筆者らは、これら配向性メソポーラス薄膜の本質的な光学的異方性、つまり複屈折性に着目した。複屈折とは、偏光方向によって物質中での屈折率が異なる、すなわち光の伝搬速度が異なるという現象である。方解石の結晶を通して紙に書いた字を見ると二重に見えるという現象は、方解石の有する複屈折性によるもので、理科の教科書等で写真を見た方も多いだろう。複屈折は偏光を扱う光学素子として重要で、屈折率異方性の大きさ Δn に膜厚 d を乗じた $\Delta n \cdot d$ は、光学リターデーションと呼ばれ、この値を波長の $1/2$ や $1/4$ に調整することで、偏光状態を 90° 変換することのできる $\lambda/2$ 板や、直線偏光と円偏光を変換できる $\lambda/4$ 板を作製することができる。

配向性メソポーラス薄膜は、見かけの密度に異方性があるために基本的に複屈折性を示す^{34), 55)}。しかし、その Δn 値はメソポーラス薄膜の細孔壁を構成する物質の屈折率に大きく依存し、空孔率40%を仮定した場合、バルクの屈折率が1.46のシリカの場合には、0.04程度の小さな値にしかない。 Δn を大きくして、薄膜で大きな $\Delta n \cdot d$ を達成するためには、屈折率の大きな材料で細孔壁を形成する必要がある。例えば、40%の空孔率を保持したまま、細孔壁を屈折率2.2のアモルファスチタニアで形成することができれば、0.14程度の大きな Δn 値が期待できる。

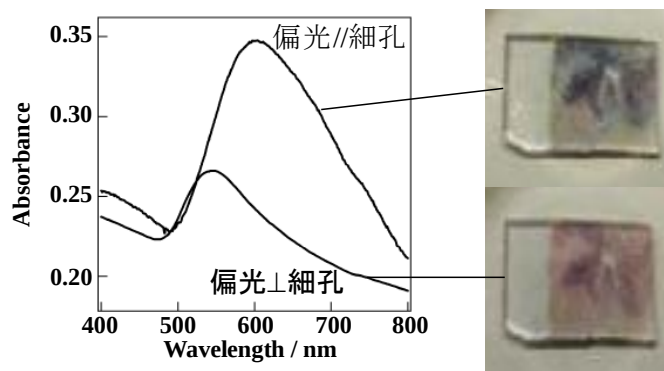


図8. 細孔内に金ナノロッドを形成した配向メソポーラスシリカ薄膜の異方的吸収

上記のようなモチベーションによって、筆者らは配向性メソポーラス酸化チタン薄膜の作製を試みた。薄膜作製は、配向性メソポーラスシリカ薄膜作製に使用したのと同じラビング処理を施したポリイミドを形成した基板を用い、ゾルーゲル法によって行った。酸化チタンのゾルーゲル法による形成においては、前駆体溶液中の酸化チタン前駆体の重縮合速度が速く、均一配向構造の形成を無機種の成長が阻むと思われ、シリカに比較して配向性メソ構造体薄膜の形成が困難であることが予想される。しかし、ラビング処理を施したポリイミドの配向規制力は強く、酸化チタンでも、膜面内でシリンダー状細孔がラビング方向に垂直に配向したメソ構造体薄膜を作製することができることを我々は見出した。但し、全膜厚に渡る配向制御は達成されておらず、膜表面には、全膜厚の1/4程度の厚さで、面内での配向制御がなされていない酸化チタンメソ構造体の層が形成されていた。この表面非配向層は、基板の影響を受けない空気界面からメソ構造体薄膜の形成が起こったことを示唆し、酸化チタン前駆体の速い重縮合が、その主要因であると考えられる。

膜全体に渡って完全に配向が制御されていないとはいえ、形成された膜は明確な構造異方性を有するため、テンプレートの界面活性剤を除去すれば、上述のように大きな複屈折が期待できる。しかし、前述のように、八面体のビルディングユニットから構成される酸化チタンの場合には、界面活性剤の焼成除去によって膜の規則的メソ構造は完全に崩壊してしまう。そこで、物性発現に必須な中空構造形成のために、我々は、界面活性剤を含んだ状態の配向性酸化チタンメソ構造体薄膜をTEOSの蒸気に暴露することにより、酸化チタン細孔壁をシリカにより補強し、焼成による界面活性剤除去時の構造崩壊を抑制した。メソチャネル内には界面活性剤が充填されているにもかかわらず、TEOSは均一且つ高濃度に膜中に取り込まれ、TiとSiをほぼ等量含む、配向性メソポーラス TiO_2 - SiO_2 コンポジット薄膜が得られた。透過電子顕微鏡を用いた詳細な元素分析により、シリカは酸化チタン細孔壁の内側にコートされるだけでなく、細孔壁内部にも存在していることが示された。

計算から予想されるとおり、この配向性メソポーラス TiO_2 - SiO_2 薄膜は明瞭な複屈折を示す³⁴⁾。光学測定によって見積もられた Δn の値は0.06であり、これはメソポーラスシリカでは決して達成し得ない大きな複屈折である。膜表面に形成されている非配向層は複屈折に寄与しないことを考慮すると、この配向性 TiO_2 -

SiO_2 薄膜の真の Δn の値は0.08程度と算出される。これは、酸化チタンのみで配向性メソポーラス薄膜を形成した場合に期待される Δn 値0.14には大きく及ばないが、言うまでもなく、これは、低屈折率のシリカが50%程度含まれていることによるもので、細孔壁が TiO_2 と SiO_2 を1:1の組成比で含む材質から構成されていると仮定した場合の計算値にはほぼ一致する。薄膜で所望のリターデーション量を得るためには、シリカによる補強なしに TiO_2 のみで細孔壁を形成して Δn を大きくすることと、薄膜全体に渡るメソ細孔の一軸配向を達成することが必要があり、筆者らはそれらの達成に向けて検討を継続している。現在実用化されている位相板は、有機高分子や単結晶が多く、耐熱性や大面積化といった点で課題を有するが、大きな Δn 値を有する配向性メソポーラス酸化チタン薄膜は、塗布プロセスで作製可能な無機位相板として、大きな価値を生み出すと期待される。

4. おわりに

メソ構造体薄膜は、その形成時に発現される液晶としての性質により、表面に異方性を有する種々の基板を用いて、膜の結晶学的方位を、膜面内で制御することができる。シリンダー状細孔が面内で1方向に配列したメソポーラス薄膜は、異方的ナノ空間内での機能性ゲスト種の構造規定による異方的機能の発現に加えて、配向性メソポーラス薄膜自身の有する構造異方性を異方的機能発現につなげることもできる。さらなる構造周期拡大や、細孔壁材質のバリエーション増大等により、配向性メソ構造体薄膜は、様々な機能性複合材料薄膜のプラットフォームになり得る材料になると期待される。

本レビューでは、メソ構造体薄膜の巨視的な配向制御による異方性発現にスポットを当てたが、これは、径の揃った細孔が一方方向に並んでいるという特長を利用したものである。しかし、これら配向性メソ構造体薄膜の構造上の特徴はそれだけではない。配向性メソ構造体薄膜は、基板上での結晶学的な方位が一義的に決定されている、単結晶的特徴を有するメソスケールの結晶ととらえることができる。これは、この材料が、結晶のような構造周期性を有し、その結晶方位が基板に対して決定されるということを意味している。エレクトロニクスは、半導体結晶の有する周期性を利用しており、また、サブミクロンスケールでの周期性は、例えばフォトリソグラフィ結晶等に利用することができる。しかし、現在までに、メソ構造材料の有するシングルナノ～20 nm程度の構造周期性を利用した応用の提案は皆無に等しい。我々は、メソ構造体の周期性は、X

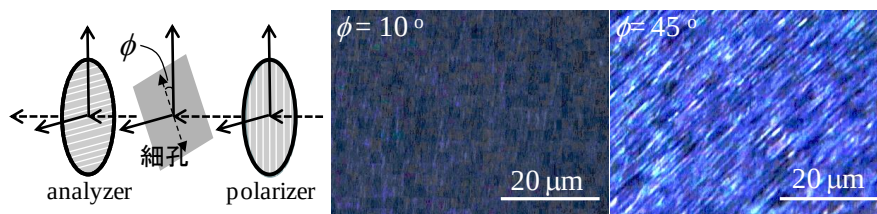


図9. クロスニコル配置の偏光子間に置いた配向メソポーラス酸化チタン-シリカ薄膜の光学顕微鏡像：polarizerと細孔の配向方向のなす角＝(中) 10° 、(右) 45°

線領域の電磁波の干渉を利用した光学素子に応用できるのではないかと考えており、メソ構造体の周期と同様の構造規則性を有する多層膜を用いて、新規なX線導波路が作製できることを最近報告した⁵⁶⁾。今後、メソ構造材料薄膜作製技術のさらなる向上による構造制御性の向上や材質の拡張が、メソ構造体の美しい周期性を活かした種々の機能発現を生むことが期待される。

謝辞

本研究は、キャノン（株）と早稲田大学、及びカリフォルニア大学ロサンゼルス（UCLA）との共同研究として行われたものであり、早稲田大学黒田一幸教授、UCLA Tolbert教授、Schwartz教授、キャノン（株）野間敬氏、渡辺壮俊氏をはじめとする多くの方々のご協力に対し、この紙面を借りて深い感謝の意を表する。

参考文献

- 1) C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **20**, 682 (2008).
- 2) P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Falcaro, *Chem. Mater.*, **21**, 2555 (2009).
- 3) G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, **12**, 4478 (2006).
- 4) P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4198 (2013).
- 5) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
- 6) M. Ogawa, *Chem. Commun.*, **1996**, 1149.
- 7) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 8) D. Grosso, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17033 (2011).
- 9) D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Func. Mater.*, **14**, 309 (2004).
- 10) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 11) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996).
- 12) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **15**, 1006 (2003).
- 13) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **15**, 1006 (2003).
- 14) S. Tanaka, M. P. Tate, N. Nishiyama, K. Ueyama, H. W. Hillhouse, *Chem. Mater.*, **18**, 5461 (2006).
- 15) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 16) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 17) D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P. A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez, *Nat. Mater.*, **3**, 787 (2004).
- 18) H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **9**, 1505 (1997).
- 19) M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, I. A. Aksay, *Nature*, **390**, 674 (1997).
- 20) Y. Yamauchi, M. Sawada, T. Noma, H. Ito, S. Furumi, Y. Sakka, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1137 (2005).
- 21) Y. Yamauchi, M. Sawada, M. Komatsu, A. Sugiyama, T. Osaka, N. Hirota, Y. Sakka, K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, **2**, 1505 (2007).
- 22) N. A. Melosh, P. Davidson, P. Feng, D. J. Pine, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1240 (2001).
- 23) B. Su, X. Lu, Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14356 (2008).
- 24) L. Radhakrishnan, H. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **5**, 1290 (2010).
- 25) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285 (1997).
- 26) T. Suzuki, Y. Kanno, Y. Morioka, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2008**, 3284.
- 27) H. Miyata, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7618 (1999).
- 28) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1609 (1999).
- 29) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000).
- 30) H. Miyata, T. Noma, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **14**, 766 (2002).
- 31) H. Miyata, Y. Kawashima, M. Itoh, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **17**, 5323 (2005).
- 32) H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide, K. Kuroda, *Nat. Mater.*, **3**, 651 (2004).

- 33) T. Suzuki, H. Miyata, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 4888 (2006).
34) H. Miyata, Y. Fukushima, K. Okamoto, M. Takahashi, M. Watanabe, W. Kubo, A. Komoto, S. Kitamura, Y. Kanno, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13539 (2011).
35) H. Miyata, K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 1448 (1999).
36) Y. Kawashima, M. Nakagawa, T. Seki, K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **14**, 2842 (2002).
37) H. Fukumoto, S. Nagano, N. Kawatsuki, T. Seki, *Chem. Mater.*, **18**, 1226 (2006).
38) S. Hayase, Y. Kanno, M. Watanabe, M. Takahashi, K. Kuroda, H. Miyata, *Langmuir*, **29**, 7096 (2013).
39) H. Miyata, W. Kubo, A. Sakai, Y. Ishida, T. Noma, M. Watanabe, A. Bendavid, P. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9414 (2010).
40) C.-W. Wu, T. Ohsuna, T. Edura, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5364 (2007).
41) H. Daiguji, N. Tatsumi, S. Kataoka, A. Endo, *Langmuir*, **25**, 11221 (2009).
42) M. Yan, M. J. Henderson, A. Gibaud, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 023104 (2007).
43) B. Su, X. Lu, Q. Lu, *Langmuir*, **24**, 9695 (2008).
44) B. Su, X. Lu, Q. Lu, X. Li, C. You, J. Jia, *Chem. Mater.*, **21**, 4970 (2009).
45) J. Fan, S. W. Boettcher, C. -K. Tsung, Q. Shi, M. Schierhorn, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **20**, 909 (2008).
46) K. C.-W. Wu, X. Jiang, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8934 (2011).
47) 宮田浩克、ゼオライト、**27**, 35 (2010)
48) A. Fukuoka, H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2003**, 284.
49) W. C. Molenkamp, M. Watanabe, H. Miyata, S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4476 (2004).
50) I. B. Martini, I. M. Craig, W. C. Molenkamp, H. Miyata, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 647 (2007).
51) Q. Liu, Y. Cui, D. Gardner, X. Li, S. He, I. I. Smalyukh, *Nano Lett.*, **10**, 1347 (2010).
52) T. Suzuki, H. Miyata, T. Noma, K. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1831 (2008).
53) W. Cui, X. Lu, B. Su, Q. Lu, Y. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 153102 (2009).
54) G. Kawamura, I. Hayashi, H. Muto, A. Matsuda, *Scripta Mater.*, **66**, 479 (2012).
55) H. W. Hillhouse, J. van Egmond, M. Tsapatsis, *Langmuir*, **15**, 4544 (1999).
56) K. Okamoto, T. Noma, A. Komoto, W. Kubo, M. Takahashi, A. Iida, H. Miyata, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 233907 (2012).

著者紹介

宮田浩克（みやたひろかつ）

キャノン株式会社技術フロンティア研究センター

メソ構造材料研究室研究室長

現在の研究分野/テーマ：メソ構造材料薄膜の光学素子応用



■トピック■

粘土鉱物ナノシートコロイドの液晶性

福岡工業大学 工学部 宮元展義

1. はじめに

無機層状結晶を溶媒中で剥離・分散することで、極めて異方的な形状を有する「無機ナノシート」が得られる¹。その厚さは1 nm程度、横方向の最大サイズは数10 μm 以上である。最近、無機ナノシートを溶媒に分散したコロイドが液晶相を形成することが見いだされ、我々はこれを「ナノシート液晶」と呼んで研究を進めている。ナノシート液晶は、秩序構造を持った複雑液体⁴のモデル系や機能性ソフトマテリアルとして注目に値する。中でも層状粘土鉱物系は、ケイ素、アルミニウムなどの元素を主成分とした低環境負荷・低コスト・低毒性の素材であり、様々な工業分野での応用も期待される。本稿では、層状粘土鉱物系を中心にナノシート液晶について概説する。

2. ナノシート液晶

ナノシート液晶は、溶媒中の溶質の濃度が変化することで相状態が変化するリオトロピック液晶の一種である (Figure 1)。最も一般的なリオトロピック液晶である界面活性剤溶液系の場合、濃度上昇に伴って分子が集合してミセルや液晶相の形成が起こる。しかし、本系は異方性粒子のコロイド分散系でありこれとは異なる。異方性コロイド系には、ロッド形状の粒子 (タバコモザイクウイルス等) に基づくものが多く知られ、種々の剛直高分子 (DNAやケブラー等) の溶液も類似したものである。しかしながら、ナノプレートやナノシートのような二次元の異方性粒子に基づく系は極めて少ない。なかでもナノシートは、他の系と比べて著しく大きな異方性などが特徴である。

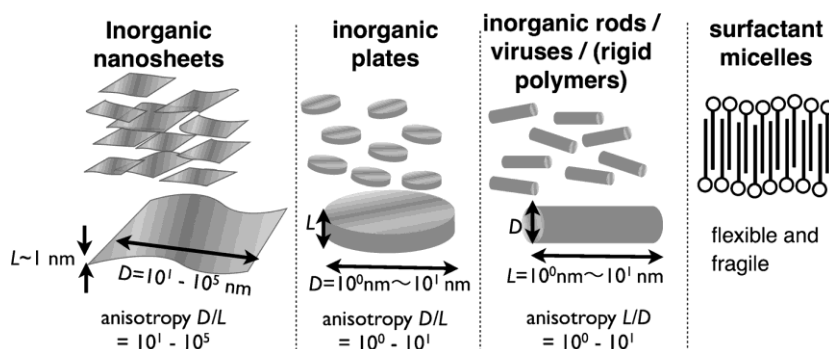


Figure 1. ナノシート、ナノプレート、ナノロッド (または剛直高分子)、および界面活性剤に基づくリオトロピック液晶の比較。

ナノシート液晶の研究は、1930年代のLangmuir⁷の実験的研究やOnsager⁸の理論的研究などに端を発しているが、その後ほとんど進展はなかった。しかし2001年、フランスのDavidsonらは、層状アンチモリン酸塩 $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ から得られるナノシートコロイドが膨潤ラメラ構造を持つ液晶相を発現することをNature誌に報告した²。またほぼ同時期に宮元と中戸は、層状ニオブ酸塩 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ から得られるナノシートコロイドの液晶転移挙動を報告した³。一方、オランダのLekkerkerkerらは、ナノシートと類似した平板状無機粒子コロイドの液晶転移に関連する多くの重要な研究を報告している¹⁰。その後、 KTiNbO_5 ⁵、 KNb_3O_8 ⁵、 $\text{Cs}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ ⁶、 $\text{KCaNb}_3\text{O}_{10}$ ⁹、グラフェン酸化物^{11,14}、粘土鉱物^{12,13,15}など様々なナノシート液晶や、その応用研究^{18,19}が報告されている。本稿では粘土鉱物に焦点を絞るが、その他の系について、最近の総説²⁰もご参照頂きたい。

ナノシート液晶の研究は、1930年代のLangmuir⁷の実験的研究やOnsager⁸の理論的研究などに端を発しているが、その後ほとんど進展はなかった。しかし2001年、フランスのDavidsonらは、層状アンチモリン酸塩 $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ から得られるナノシートコロイドが膨潤ラメラ構造を持つ液晶相を発現することをNature誌に報告した²。またほぼ同時期に宮元と中戸は、層状ニオブ酸塩 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ から得られるナノシートコロイドの液晶転移挙動を報告した³。一方、オランダのLekkerkerkerらは、ナノシートと類似した平板状無機粒子コロイドの液晶転移に関連する多くの重要な研究を報告している¹⁰。その後、 KTiNbO_5 ⁵、 KNb_3O_8 ⁵、 $\text{Cs}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ ⁶、 $\text{KCaNb}_3\text{O}_{10}$ ⁹、グラフェン酸化物^{11,14}、粘土鉱物^{12,13,15}など様々なナノシート液晶や、その応用研究^{18,19}が報告されている。本稿では粘土鉱物に焦点を絞るが、その他の系について、最近の総説²⁰もご参照頂きたい。

3. 層状粘土鉱物コロイドの液晶相とゲル相

スメクタイト族に代表される層状粘土鉱物は、負電荷を帯びた無機層と、電荷を補償する交換可能なカチオン (Na^+ 等) が交互に積層した構造を有している (Figure 2)。これを水に分散すると、各層がほぼ完全に剥離し、ナノシートが溶媒に分散した安定なコロイド分散液となる。他の層状結晶の場合とは異なり、アルキルアンモニウムなどの剥離剤を添加する必要もなく、完全な無機コロイド系が実現する。このコロイド分散

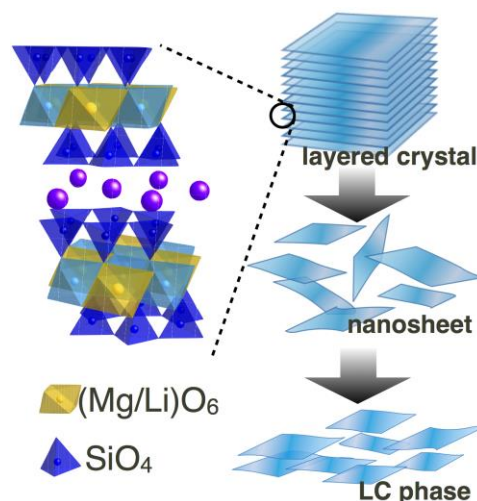


Figure 2. フルオロヘクトライトの構造およびその剥離・液晶化の模式図。Oの一部はFで置換されている。

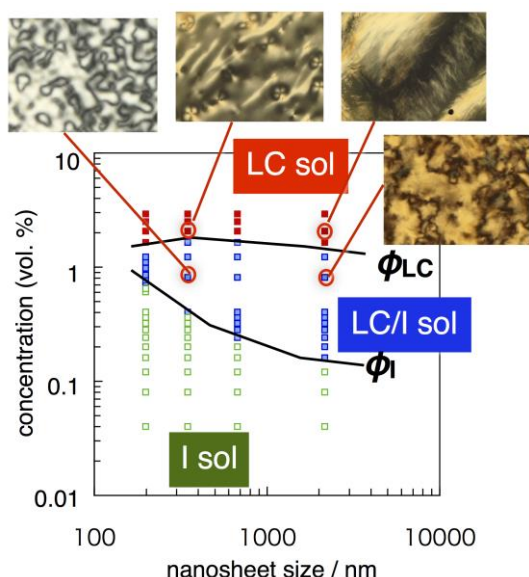


Figure 3. FHT/水コロイド溶液の相図と偏光顕微鏡像。

液は、球状シリカ粒子系などの通常のコロイド分散系とは大きく異なる性質を示し、数wt.%程度の低い濃度で流動性を失うことや非線形・非定常な粘弾性挙動を示すなどが古くから知られてきた。しかし、特異な粘弾性挙動のメカニズムやコロイドの構造などについては、未だに議論となっている。また低い濃度でゲル化が起るため、複屈折性のゲルは見いだされていたものの、流動性のある真の液晶相は報告されていなかった。

ところが最近になって、天然ノントロナイト系¹⁵、フルオロヘクトライト (FHT) 系¹²、フッ素四ケイ素雲母系¹²、および天然バイデライト系¹³が明確な液晶転移を示すことが報告された。我々が見いだしたフルオロヘクトライト系の相図と偏光顕微鏡像を Figure 3 に示す。系は濃度の増加と共に等方相 (I sol) から共存相 (LC/I sol)、液晶相 (LC sol) に変化する。相図には示していないが、より高い濃度では複屈折性の物理ゲルとなる。他のナノシートコロイド系では、液晶転移の前に系の流動性が失われ液晶転移が同定できないか、液晶相を示す濃度範囲が限られている場合が多い (Figure 4)。しかし、フルオロヘクトライト系では流動性のある液晶相を示す濃度範囲が広い。ナノシートの種類によって違いが現れる理由の詳細は不明だが、粒子-溶媒-対カチオン間の相互作用が、粒子形状、電荷密度、化学組成など様々な要因によって影響を受けるためと考えられる。

液晶形成の様子についてもう少し詳しく説明する。Figure 3 の等方相の領域では、試料を振り動かしたときのみ複屈折性が現れ (流動複屈折現象)、その緩和時間は濃度が増加するほど長くなる。相転移濃度 ϕ_I を超えると、液晶相と等方相の共存相となる。共存相の試料を試験管中でしばらく静置すると、明確な界面を伴って、密度の低い液晶相が上部に、密度の高い液晶相が下部に相分離する挙動がみられる。濃度の増加と共に、液晶相の割合が増加する。さらに相転移濃度 ϕ_{LC} 以上では全体が液晶状態となる。共存相または液晶相では、クロスニコル下で目視・偏光

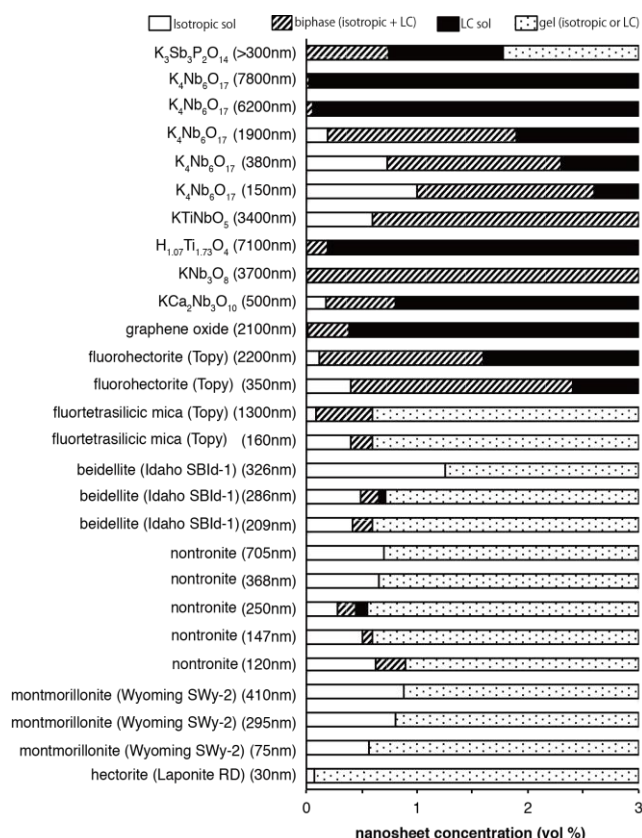


Figure 4. 様々なナノシートコロイド ($K_3Sb_3P_2O_{14}$ ¹², $K_4Nb_6O_{17}$ ¹³, $KTiNbO_5$ ⁵, $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ ⁶, KNb_3O_8 ⁵, $KCaNb_3O_{10}$ ⁹、グラフェン酸化物¹¹、フルオロヘクトライト¹²、フッ素四ケイ素雲母¹²、バイデライト¹³、ノントロナイト¹⁵、モンモリロナイト¹⁶、ヘクトライト¹⁷) の状態図。括弧内の数値はナノシートの平均粒子径。

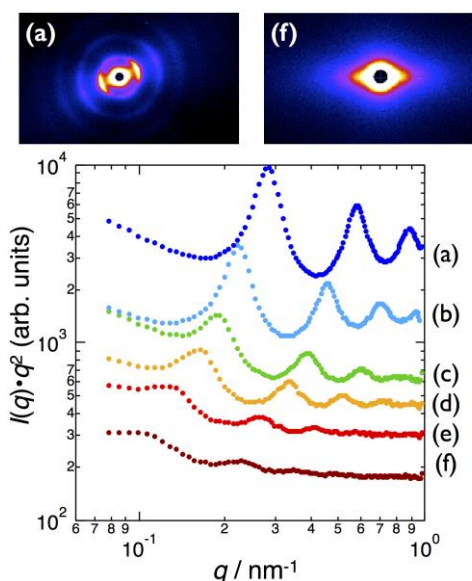


Figure 5. フルオロヘクトライトナノシート (粒径 0.19 μm) のコロイド分散液の小角 X 線散乱プロファイル。ナノシート濃度は (a) 2.8, (b) 2.0, (c) 1.6, (d) 1.2, (e) 0.8 および (f) 0.6 vol.%。

顕微鏡観察によって試料の複屈折性に基づく干渉色や欠陥構造や巨視的な配向ドメイン形成に起因する独特のテクスチャが確認される。テクスチャはナノシートの濃度や粒径によって異なっている。

相転移濃度は、ナノシートの平均粒子径が大きいほど低くなる。FHTの場合、 ϕ_1 は粒径 $2.2 \mu\text{m}$ では $0.12 \text{ vol}\%$ 、粒径 $0.35 \mu\text{m}$ では $0.40 \text{ vol}\%$ の濃度である。この傾向は、排除体積効果に基づくOnsager理論の予測⁸と合致している。

液晶状態のナノシート分散液を小角X線散乱法で観察すると、異方的な2次元散乱プロファイルと共に、最大 80 nm 程度の明確な膨潤ラメラ構造に帰属される複数のピークが観察される (Figure 5)。ナノシート濃度が増加すると面間隔は圧縮される。このようにして観察される面間隔は、ナノシートが溶媒中に均等に分配して存在したことを仮定して計算される値よりも小さい場合が多い。塩濃度を増加させると底面間隔が減少するなどの現象も観察されている。実は、このような現象や、ラメラ構造の出現は、先に述べたOnsager理論のみでは説明できない。これらを合理的に説明する理論的な考察を進めていくことも、今後の重要な課題である。

4. 液晶構造の固定化

ナノシート液晶が有するメゾスケールの構造および巨視的な配向構造をそのまま固定化することが出来れば、階層的に制御された構造を構築するための有用な手段となる。我々は最近、感熱性高分子のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(pNIPAm)とFHTナノシート液晶が複合化された異方性ゲルを合成した¹⁸。NIPAmモノマー、重合開始剤、および重合促進剤をFHTナノシート液晶に混合し、内径 5 mm ほどのガラス管の中に流し込むと、流動によって液晶が巨視的に配向した状態でラジカル重合反応が進行する。重合反応が完了すると、柔軟で半透明なヒドロゲルが得られた。Figure 6に示したように、偏光板と波長板を用いると青や黄色の干渉色が観察された。この観察から、ゲルの長軸に沿ってナノシートが年輪状に配向していることが確認された。

ゲルの構造は小角X線散乱(SAXS)によっても確認された。Figure 7には重合過程を含めたSAXSパターンを示した。重合前では面間隔 35 nm のラメラ構造に帰属される複数のピークが観察される。重合が進行すると、高分子鎖とナノシートの相互作用のため面間隔が 9 nm 程度まで減少する。しかしナノシートが凝集・再積層することはなく、分散状態と液晶のラメラ構造を保持している。重合終了後の複合ゲルを純水に入れておくと、ゲルは膨潤して平衡膨潤状態に達し、面間隔は 60 nm 程度まで再び増大する。

このような異方的な構造のため、ゲルは異方的な伸縮挙動や物質輸送特性を示した。ゲル合成に用いた高分子は感熱性高分子であり、 34°C 付近で大きな体積伸縮が起こることがよく知られている。ところが、高分子に比べて硬い無機ナノシートが異方的に導入されているために、伸縮に巨視的な異方性が生じた (Figure 8A)。さらに、ゲルを色素水溶液に浸漬して、色素分子の拡散を検討したところ、ゲルの長軸方向への分子拡散が短軸方向よりも早いことが分かった (Figure 8B)。

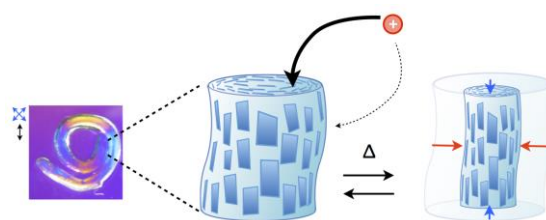


Figure 6. ナノシート/PNIPAm 複合ゲル(直径 3 mm の円筒状)を丸めた写真およびその模式図。直交ニコルと波長板を用いて観察。

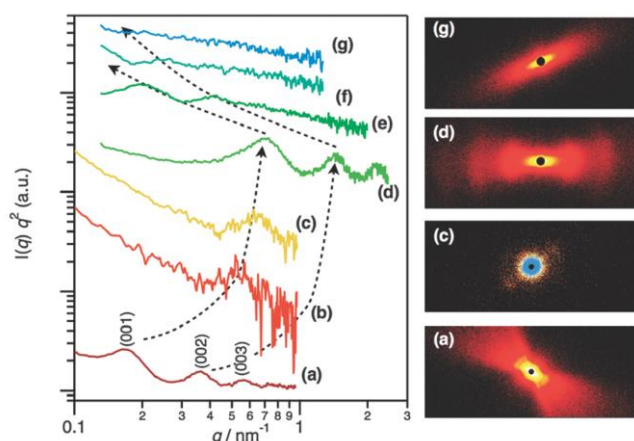


Figure 7. FHT ナノシート/pNIPAm 複合ゲル系の小角 X 線散乱プロファイル。(a)重合前の溶液。(b),(c)重合開始からそれぞれ 1 分後および 10 分後。(d)重合終了後のゲル。(e), (f), (g)重合後に純水中でそれぞれ 15 分、30 分、60 分間膨潤。

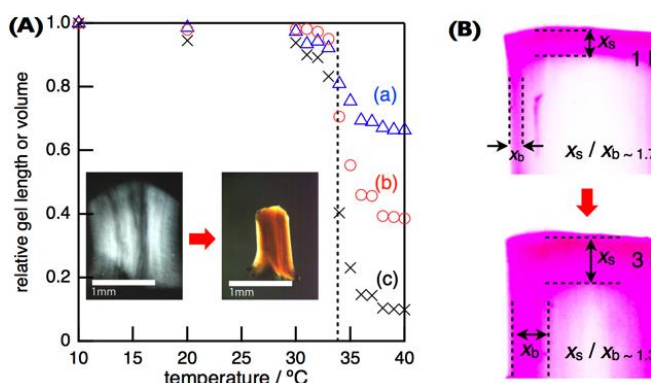


Figure 8. ナノシートがゲル長軸方向に配向した FHT/PNIPAm ゲルの異方的な特性。(A)ゲルの熱誘起体積相転移: (a)長軸方向および(b)短軸方向の相対サイズと、(c)相対的なゲル体積。(B)ローダミン 6G 色素水溶液にゲルを浸漬したときの、色素の浸透。 x_s , x_b はそれぞれ長軸、短軸方向の色素浸透距離。

5. 最後に

ナノシートのコロイド分散液が示す液晶相について、筆者が研究を進める粘土鉱物系を中心に概説した。ナノシート系は、新しいタイプのコロイド分散系として基礎・応用両面から興味深い。ナノシートには粘土鉱物以外にも多くの種類があるので、無機物特有の触媒活性、光機能、半導体性、化学的・熱的安定性などの特性を利用した様々な機能材料創成が期待される。また従来から工業的に利用されている粘土・高分子複合材料などの合成において、「ナノシート分散液が構造を持つ」ということを意識した新たなプロセスや機能化が可能になるだろう。

謝辞

本研究成果は、キヤノン財団研究助成プログラム「産業基盤の創生」、科研費新学術領域「分子ロボティクス」、福岡工大エレクトロニクス研究所、および物質・デバイス領域共同研究拠点の助成により実施した。本稿の執筆にあたりご助言頂いた中戸晃之教授（九州工業大学）に深謝する。

参考文献

- (1)黒田一幸; 佐々木高義 無機ナノシートの科学と応用, シーエムシー出版: 東京, 2005.
- (2)Gabriel, J.-C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. *Nature* **2001**, *413*, 504-508.
- (3)Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267-1270; Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6152-6159.
- (4)今井正幸 ソフトマターの秩序形成, シュプリンガー・ジャパン: 東京, 2007.
- (5)Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2004**, 78-79.
- (6)Nakato, T.; Yamashita, Y.; Kuroda, K. *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 24-28.
- (7)Langmuir, I. *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 873-896.
- (8)Onsager, L. *Ann. NY Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627-659.
- (9)Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2936-2939.
- (10)van der Kooij, F. M.; Kassapidou, K.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature* **2000**, *406*, 868-871.
- (11)Xu, Z.; Gao, C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2908-2915.
- (12)Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4166-4168.
- (13)Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impérator-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15858-15869.
- (14>Aboutalebi, S. H.; Gudarzi, M. M.; Zheng, Q. B.; Kim, J.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2978-2988; Dan, B.; Behabtu, N.; Martinez, A.; Evans, J. S.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M.; Pasquali, M.; Smalyukh, I. I. *Soft Matter* **2011**, *7*, 11154-11159; Kim, J. E.; Han, T. H.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Ahn, C. W.; Yun, J. M.; Kim, S. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3043-3047; Xu, Z.; Gao, C. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 571.
- (15)Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 16101-16104.
- (16)Michot, L. J.; Bihannic, I.; Porsch, K.; Maddi, S.; Baravian, C.; Mougel, J.; Levitz, P. *Langmuir* **2004**, *20*, 10829-10837.
- (17)Mourchid, A.; Lécolier, E.; van Damme, H.; Levitz, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4718-4723.
- (18)Miyamoto, N.; Shintate, M.; Ikeda, S.; Hoshida, Y.; Motokawa, R.; Annaka, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1082-1084.
- (19)Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4123-4127.
- (20)Nakato, T.; Miyamoto, N. *Materials* **2009**, *2*, 1734-1761; Miyamoto, N.; Nakato, T. *Israel J. Chem.* **2012**, *52*, 881-894; Davidson, P.; Gabriel, J.-C. P. *Curr. Opin. in Colloid & Interface Sci.* **2005**, *9*, 377-383; Gabriel, J.-C. P.; Davidson, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 9-20.

著者紹介

宮元展義（みやもと のぶよし）

福岡工業大学・准教授

略歴：1997年、早稲田大学理工学部応用化学科卒業。1999年、同大学院博士前期課程修了。2004年、学位取得（博士（工学）（早稲田大学））。2002年にJST研究員（東京農工大学農学部環境資源科学科中戸研究室所属）、2003年にJST研究員（早稲田大学理工学部応用化学科黒田研究室所属）、2004年日本原子力研究開発機構博士研究員（先端基礎研究センター橋本竹治グループ）を経て、2007年に福岡工業大学工学部生命環境科学科に講師として着任。2010年から現職。



現在の研究分野/テーマ：無機ソフトマテリアル、無機ナノシート、液晶、高分子化学、コロイド科学、粘土科学

■関連学会レポート■

“第2回サマーセミナーin 松山道後”

2013年9月9日～10日

第2回サマーセミナー世話人

佐藤久子（愛媛大学大学院理工学研究科）

一次元や二次元など低次元無機化合物は、特異な機能を発現する複合材料創製のための基盤材料として広く注目を集めています。今回、この分野に関してそれぞれ独自の視点から研究を進められている7名の先生方を講演者としてお招きしました。御講演では、学生さんをエンカレッジしていただけることを目的に、研究を始めたきっかけ、苦労されたこと、さらには研究を進めてきたご自身の哲学などについて、他では聞くことのできないような貴重な内容のお話していただきました。道後温泉で名高い松山道後（にぎたつ会館）にて1泊2日のスケジュールのもとで、“同じ釜の飯”を食べながら深く親交を温めることができたと思います。

セミナーの内容としましては、まず川俣純会長のご挨拶の後に、特別講演として愛媛大学大学院理工学研究科の内藤俊雄先生による“分子結晶中の低次元電子系内の不対電子を光で操る”という最先端のご研究の紹介をしていただきました。翌日午前中は、お茶の水女子大学の森寛敏先生により“機能性材料の理論設計に向けたModern DFTの精度評価と応用例”として最新のDFT計算の長所・短所をわかりやすくお話していただきました。

研究会メンバーによる招待講演としまして、兵庫県立大学の松尾吉晃先生、鹿児島大学の金子芳郎先生、信州大学の岡田友彦先生、島根大学の笹井亮先生、信州大学の宇佐美久尚先生から、最新の研究に関して、その研究スタンスなどを含めてご講演いただきました。座長の東北大学の芥川智行先生、物質材料研究機構の井出裕介先生、首都大学東京の高木慎介先生、新潟大学の由井樹人先生方が大変工夫を凝らして講師をご紹介いただきました。心のこもった進行のもとに、学生の方々からも多くの質問があり、活発な討論がなされました。

懇親会は物質材料研究機構の井出裕介先生が司会をしてくださいました。東邦大学の山岸皓彦先生からの励ましのことばと乾杯の後、内藤俊雄先生、森寛敏先生からご挨拶いただきました。その後、ポスター発表（32件）に移り2時間余りにわたる討論の後に、2次会へと進み、学生と先生方が一緒になって、とことん踏み込んだ会話を楽しむ姿が見られました。二日目の最後に、ポスター発表に関する優秀発表賞7件、粘土研究賞4件の表彰がされました。中戸晃之庶務担当役員からの閉めの言葉で本会を無事に終了することができました。

最後のご講演の宇佐美先生から、“熟田津に船乗りせむと月待てば潮もかないぬ今は漕ぎ



ポスター発表の様子

出でな”というにぎたつ由来の万葉集の短歌を出発の歌としてご紹介していただきました。今回の経験が参加いただいた学生さんの心に残ってくれること、そして、次の段階への新しい出発点となっていってくれることを主催者として切に願っております。

最後になりますが、土曜日、日曜日および、当日セミナーの準備、後片付けなどに携わってくださった山口大学川俣研究室の持田修平さん、富永亮さん、島根大学笹井研究室の竹川雅俊さん、新井栄作さん、加藤雪さんに心から感謝いたします。どうもありがとうございました。

表彰されました学生さんは以下の方々です（敬称略）：

優秀発表賞：石井拓洋（鹿児島大院理工）、松田彩（お茶大院人間文化創成科学）、吉井祐弥（東北大院工）、加藤雪（島根大院総合理工）、山田健悟（山口大院理工）、富永亮（山口大院医）、守友博紀（山口大院医）
粘土研究賞：佐藤圭太（新潟大院自然）、鈴木飛鳥（信州大学院理工）、本名涼（首都大院都市環境）、佐藤成美（首都大都市環境）



参加者の集合写真：にぎたつ会館の庭園にて

■会告■

【主催・共催行事】

□第94日本化学会春季年会特別企画

企画タイトル：ーナノシートの多彩な化学：合成、機能化、デバイス化ー

趣旨： ナノシートの特徴は、電子、触媒、光学、磁気などの様々な機能を、わずか1 nmのシート1枚から引き出せることである。機能の単位であるナノシートを、マイクロメートルのオーダーにまで積み重ね、任意の厚さのフィルムとする技術も、最近大きな進歩を遂げている。また、ナノシートの多くは、豊富に存在する元素から作られており、元素戦略の面でも将来性の大きい機能物質である。本企画では、無機ナノシートのみならず、有機物を主体としたナノシートの化学についてもあわせて討論する。ナノシートの合成と機能化、そして応用に関する最先端の研究展開を俯瞰し、ナノシート材料の魅力、そしてナノシート研究の将来展望について理解を深める。

会期： 2014年3月30日(日)

会場： 名古屋大学東山キャンパス

プログラム

座長 高橋信行

13:30-13:35 はじめに（山口大学）川俣純

13:35-14:10 無機ナノシートの合成と精密集積による機能開発（物質・材料研究機構）佐々木高義

14:10-14:40 ナノシート酸化物の直接合成と機能開拓（京都大学）陰山洋

14:40-15:10 高分子ナノシートによる光電子機能材料への展開（東北大学）三ツ石方也、宮下徳治

座長 井出裕介

15:20-15:50 導電性ナノシートの電気化学キャパシタ応用（信州大学）杉本渉

15:50-16:25 酸化グラフェンナノシート（熊本大学）松本泰道

16:25-16:30 おわりに（九州工業大学）中戸晃之

企画 責任者：川俣 純（山口大学大学院医学系研究科）

連絡先：〒753-8512 山口市吉田1677-1

電話：083-933-5729

E-mail：j_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

■編集後記■

低次元光機能材料研究会ニュースレターNo. 4 2013も、お忙しい中貴重な原稿を執筆いただいた先生方、編集に携わった方々のご協力おかげで無事発刊することができた。皆様にこの場を借りて御礼申し上げます。

低次元光機能材料研究会が“Salon de la chimie”だとすれば、年会の特別企画や研究講演会、サマーセミナーなどの活動は、Salonの雰囲気を作り上げる調度類や展示物であり、このニュースレターはSalonの看板や目録であるということができよう。この研究会が“Salon de la chimie”としての機能を果たし、新たな研究成果の創出そして社会への貢献を生み出す場となることができるよう、このニュースレターにより多くの研究者をひきつけることができれば幸いである。

2013年11月

低次元複合系光機能材料研究会
ニュースレターNo. 4 2013, 編集委員
兵庫県立大学 松尾 吉晃
信州大学 宇佐美 久尚
昭和電工 高橋 信行