

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

2020年 7月 10日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 藤 洋 作 様

所属部局 工学研究科

職 名 准教授

氏 名 深見 一弘

助 成 の 種 類	令和元年度 ・ 研究活動推進助成		
申請時の科研費 研究 課 題 名	材料加工によるホモキラル螺旋状ナノポアの自己組織化形成と光学応用		
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容	該当する研究はありません		
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 工学研究科・教授・邑瀬邦明 工学研究科・助教・北田 敦 工学研究科・博士2年・前田有輝 工学研究科・博士1年・安田拓海		
発表学会文献等	T. Yasuda, Y. Maeda, K. Matsuzaki, Y. Okazaki, R. Oda, A. Kitada, K. Murase, K. Fukami, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 11 , 48604-48611 (2019). Y. Maeda, T. Yasuda, K. Matsuzaki, Y. Okazaki, E. Pouget, R. Oda, A. Kitada, K. Murase, G. Raffy, D.M. Bassani, K. Fukami, <i>Electrochem. Commun.</i> , 114 , 106714 (2020).		
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円	
	使用した助成金額	1,000,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額
		消耗品 (実験器具など)	811, 635
		国内旅費	5, 982
		その他 (学会参加費)	182, 383
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 本助成により、これまで進めてきた当該研究を継続することができました。それにより、指導する2名の博士学生がそれぞれ論文を発表するに至りました。また、この研究期間内に新たに見出した知見もあり、今後の研究展開にもつながりました。		

【研究内容】

らせん状微細構造は円偏光発光や反射といった新たな光マネジメントのための材料として注目されている。らせん状微細構造形成にはキラル分子を前駆体とした分子集合体の形成によるボトムアップ型のアプローチと、斜め蒸着法のようなドライプロセスによるトップダウン型のアプローチがとられる。ボトムアップ型アプローチでは分子レベルで緻密な構造体を作製できるものの、sub- μm 以上のサイズではらせん状構造の形成精度が急激に低下することが課題となっている。一方、トップダウン型アプローチでは大面積でらせん状微細構造が基板表面に作製できること、らせん状微細構造が基板に直立した状態で作製できる点が利点として挙げられる。一方、微細化には限界があり、sub- μm 以下のサイズでは各々のらせん構造のピッチ、らせん半径などの構造的因子にばらつきが生じ、作製精度が急激に低下する。このような背景から、sub- μm のスケールでらせん状構造体を精密に作製する第三の作製手法が強く求められている。

我々はPtナノ触媒によるシリコンのエッチング反応（以下ではPacEtchと記載）において自己組織化により得られるらせん状ナノポア（Figure 1(a)）が上述の第三の作成手法になりうると考え、その形成メカニズムの解明と、らせん状ナノポアを鋳型とした金属やポリマーのナノらせん状構造（Figure 1(b)）の作製について取り組んだ。

【研究成果】

1. シリコンへのらせん状ナノポア形成のメカニズム解明

らせん状ナノポアが形成するためにはPt粒子直下の反応が空間不均一に進行する必要があると考え、PacEtchにおける酸化還元反応を電気化学的に調査した。シリコンの酸化溶解によりらせん状ナノポアが形成するとき、対となるPt上の H_2O_2 還元電流が自発的な電流振動を呈する電位にあることが分かり、 H_2O_2 還元における電気化学振動現象をもとにらせん状ナノポアの形成機構を考察した。PacEtchにおいてはPt/Si界面の点対称な位置で逆位相の振動反応が空間不均一に進行し（時空間パターン形成）、これにより起こる粒子の自転がらせん状ナノポア形成を誘起することを見出した。このモデルに基づき、 H_2O_2 還元の振動周期が変化するように電解液組成を変化させたところ、らせん状ナノポアのピッチが振動周期と対応して変化することがわかった。このことから、PacEtchにより自己組織化的に形成するらせん状ナノポアはナノスケールにおける時空間パターン形成の一つの現れであると結論づけた（発表論文1）。

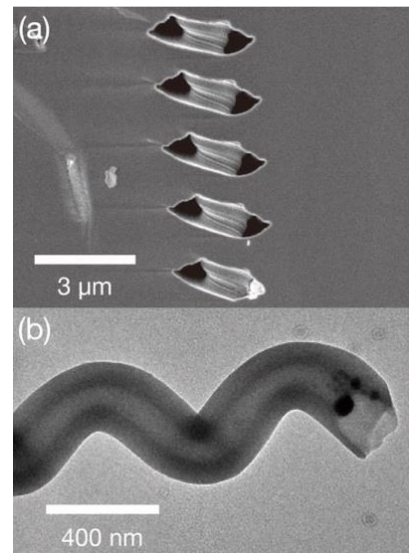


Figure 1 (a)PacEtchにより形成したヘリカルポアの断面SEM像. (b)ヘリカルポアを鋳型に用いて作製したAu螺旋構造体のTEM像.

2. らせん状ナノポアを鋳型に用いた金属および導電性ポリマーのナノらせん状構造作製

本研究で自己組織化的に作製したらせん状ナノポアは一種の半導体ポーラス材料である。それゆえ、この基板を電極として用い、電気化学反応によってポアを金属や導電性ポリマーで充填することか理論上可能である。実際にらせん状ナノポアを形成したシリコンウエハを電極とし、金属 Au のカソード電析ならびにポリピロールのアノード重合を実施した。電気化学充填後のシリコン電極を化学溶解で除去し、残存した構造物を SEM により観察を行った。その結果、らせん状ナノポアの形状を如実に反映した金属 Au (Figure 1(b)) とポリピロールのらせん状ナノ構造が得られた。TEM 観察の結果から、これらは内部が空洞のらせん状チューブであることが明らかとなった。シリコンのらせん状ナノポアの壁面には孔径約 2 nm のマイクロポーラス層が存在することが分かり、このマイクロポーラス層で金属 Au 析出やポリピロール重合が加速的に進行することがチューブ状に析出する原因であることが分かった (発表論文 2)。

【発表論文】

1. Takumi Yasuda, Yuki Maeda, Kenta Matsuzaki, Yutaka Okazaki, Reiko Oda, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami, Spontaneous Symmetry Breaking of Nanoscale Spatiotemporal Pattern as the Origin of Helical Nanopore Etching in Silicon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 48604-48611 (2019).
2. Yuki Maeda, Takumi Yasuda, Kenta Matsuzaki, Yutaka Okazaki, Emilie Pouget, Reiko Oda, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Guillaume Raffy, Dario M. Bassani, Kazuhiro Fukami, Common mechanism for helical nanotube formation by anodic polymerization and cathodic deposition using helical pores on silicon electrodes, *Electrochem. Commun.* **114**, 106714 (2020).

【今後の見通し】

(1) シリコンへのらせん状ナノポア形成については、より精密な形状制御を目指した研究を進める。最も重要な検討課題としては、その巻方向の制御である。現在、強磁場印加条件下での PacEtch によって巻方向の偏りが発現するか検討を進めている。また、キラル化合物を添加することでエッチング開始直後において空間対称性の破れを制御し、ホモキラルならせん状ナノポアの形成を目指した検討も進めている。

(2) シリコンへ形成したらせん状ナノポアを鋳型とした微細構造形成については、より応用を指向した研究へシフトさせる。既に金属 Au のらせん状ナノ構造が得られていることから、円偏光プラズモニクスへの応用を検討している。また、不斉化学合成場として機能するらせん状ナノ構造を得るため、らせん状ナノ Pt の作製も試みている。

いずれの場合においても、(1)で検討する巻方向の制御が必要であり、この点に重点を置いた研究を進めている。

以上