

## 《 解 説 》

## メソポーラスシリカ薄膜中の細孔の配向制御

宮田浩克

キヤノン株式会社中央研究所

表面構造に異方性を有する種々の基板を用いて、膜内でのチューブ状メソ細孔が完全に一方方向に制御されたメソポーラスシリカ薄膜を作製した。

シリコン単結晶を基板に用いた検討では、形成される膜中での細孔の配向が基板の結晶方位に依存することが明らかとなり、(110) 基板を用いた場合に細孔が〈001〉方向に一軸配向することが示された。また、ガラス基板上に適当な構造のポリイミド薄膜を形成し、これにラビング処理を施すことによって、高度な一軸配向性の細孔を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できた。この場合、細孔の配向方向は、ラビング方向に垂直な方向で、基板表面の高分子鎖と界面活性剤のアルキル鎖との疎水相互作用により、基板表面で半円柱状ミセルが配列することによって細孔の配向制御が達成されると考えられた。この場合、非イオン性界面活性剤の使用により細孔の配向分布を低下させることなく細孔径を効果的に拡大することができた。

## 1. はじめに

今やナノテクノロジーは、誰もがその言葉を知っているほどのブームになっている。21世紀を迎えて種々の技術が成熟し、いよいよ人類がそれまでは神の領域であったナノの世界に本格的に船を漕ぎ出したと言えよう。

ナノテクノロジーには、加工技術、観察技術、材料技術等の種々の側面がある。フォトリソグラフィを用いた微細加工技術は、既に100 nm以下のパターンを形成する技術の実用化が目前のレベルに達している。観察技術の進歩にも目覚ましいものがあり、電子顕微鏡による原子レベルでの観察は、もはや一般的な技術である。また、走査プローブ顕微鏡は、原子スケールでの観察に留まらず、これらのチップを用いた原子レベルのマニピュレータが実現されている。材料技術も、カーボンナノチューブ等の炭素材料、低次元系半導体材料、ゼオライトやメソポーラスシリカ等の多孔質材料など進歩が著しい。

物質は、そのサイズが微細になると、量子サイズ効果等の特異的な性質が発現されることが知られている。また、分子は、孤立した環境にある場合、集

合体の性質とは異なる性質を示す。従って、材料のナノメータスケールでの制御は、従来に無い技術分野を拓く可能性がある。上述の様に、最新のフォトリソグラフィ技術を用いると、100 nmの精度での材料の加工が可能である。しかし、このサイズでは、材料は未だバルクとしての性質が支配的であり、材料の特異な性質が顕著になるにはさらに一桁小さなスケールでの構造制御が必要である。しかし、それは、もはや半導体微細加工技術の限界を超えるものだと思う。

このような背景において、従来の加工技術とは対照的に、分子レベルで構造の制御されている材料をマクロスコピックなスケールで形成する、いわゆる「ボトムアップ方式」のナノテクノロジーが注目を集めている。この技術は、ナノメータスケールの材料技術の中心的担い手になると考えられている。中でも、安定性に優れた無機物の規則構造を利用して材料の構造制御を行うホスト-ゲスト化学に基づいた手法<sup>1)</sup>は、プロセスの簡便さとコストの点で、工業的にも有望視されている。

このような無機物のホストとしては、層状結晶層間やゼオライトの様な3次元多孔質結晶のケージが従来用いられてきたが、いずれも、分子デバイス作製の対象となるような、マクロスコピックなスケールで構造を制御できるものではなかった。Ogawaに

よる界面活性剤-シリカナノコンポジット薄膜<sup>2)</sup>に端を発するメソ構造体薄膜<sup>2-10)</sup>は、ナノメータスケールで構造制御された材料を基板全体に作製できるため、ホスト材料として非常に有望な材料である。このメソ構造体薄膜の分子デバイスへの応用を考えた場合、ナノメータスケールでの3次元構造が、さらにマクロスコピックなスケールで完全に制御されていることが望ましい。

この様な技術的背景において、筆者らは、固-液界面における相互作用を利用し、面内での細孔の方向が一方向に制御された、2次元ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体薄膜を作製する研究を行っている。現在までに、表面の構造異方性を有する種々の基板を用いて薄膜中の細孔の配向制御に成功を収めている。ここでは、筆者らの研究の一部について紹介する。

## 2. シリコン(110)基板を用いた細孔配向制御<sup>9)</sup>

基板上での配向性メソポーラスシリカ薄膜形成の最初の報告は、Yangらによる、マイカ上での不均一核発生-核成長に基づくものである<sup>4)</sup>。マイカ劈開面の規則的原子配列によって、析出するシリカメソ構造体の細孔の方向性が制御される。但し、マイカの劈開面は3回対称軸を有するため、細孔の一軸配向制御は達成できず、基板上で異なる方向に配向した領域が観察される。グラファイトの劈開面上でも同様に、基板の原子配列を反映して、メソ構造体の細孔は配向性を示すが<sup>5)</sup>、この場合も三つの配向方向が存在し、一軸配向は達成されない。マイカやグラファイトは、基板全体にわたる一軸配向制御が達成できないだけでなく、工業的利用が困難であるという欠点を有する。そこで筆者は、表面での原子配列が一義的に決定され、かつ工業的に利用価値の高い基板としてシリコンの(110)面に着目した。

界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムクロリド(以下C<sub>16</sub>TACと略記)を使用し、マイカ上への膜形成条件と同様な強酸性(塩酸)条件下<sup>4)</sup>でテトラエトキシシラン(以下TEOSと略記)の加水分解を行い、その際に溶液中に研磨面を下向きにしてシリコン基板を保持する。シリコン基板表面は、溶液に浸漬する直前に希フッ酸溶液で処理し、できるだけ表面の酸化層を除去しておく。この状態で溶液を80℃で数日間加熱することで、シリコン基板上に

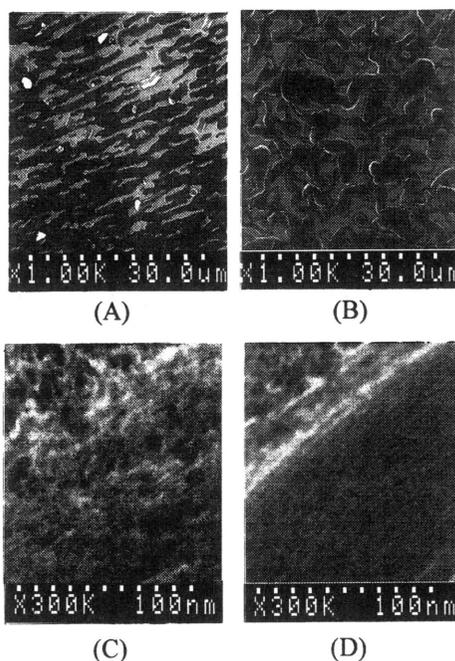


図1 シリコン基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜のSEM像

シリカメソ構造体の連続膜を形成することができる。

顕微鏡で観察すると、Si(110)面上に形成された膜中には、一方向に配列した楕円形のテクスチャが認められ、構造異方性が示唆される。膜の異方性は膜の不連続部分で明瞭であり、粒子が一方向に配向している様子がわかる(図1(A))。これと対照的にSi(100)、(111)基板を用いた場合は、粒子の析出はランダムで、細孔の配向がないことを示唆している(図1(B))。この結果は、同じ材質の結晶性基板であっても、表面の原子配列によって、その上に形成されるメソ構造体の成長方向が変化するというを示すものである。

X線回折分析の結果、いずれの方位の基板を用いた場合にも、ヘキサゴナル構造の(100)、及び(200)面に帰属される回折線が観測され、これより、基板の方位が変化しても、ミクロスコピックな構造は不変であることが示された。これらの膜中でのメソ孔の配向方向を確認するために、筆者は、高分解能走査電子顕微鏡(HR-SEM)による細孔の直接観察を試みた。図1(C)は、図1(A)の粒子のエッジ部の高倍率像である。約5 nm間隔のストライプが、粒子

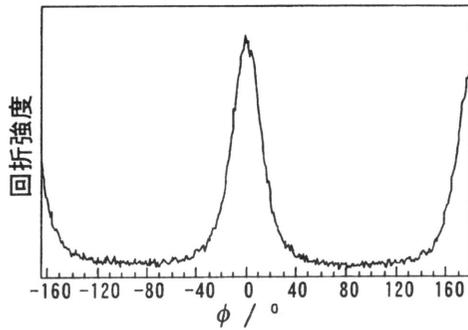


図2 シリコン(110)基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜の(1 $\bar{2}$ 0)回折強度の面内回転依存性

の配向方向と平行に観察されている。この観察結果から、Si(110)基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜中では、細孔が一軸配向していることが明らかである。一方、(100)や(111)上に形成されたメソ構造体に関しては、種々の粒子形状に沿って細孔が観察され、細孔方向がランダムであることが確認された(図1(D))。

次に、形成された膜全体にわたる細孔の配向性を定量的に評価するため、面内X線回折分析による検討を行った。 $\theta$ - $2\theta$ スキャンを行う従来のX線回折分析では、基板面に平行な(h00)面の回折ピークのみが観測され、この回折線は細孔の配向方向に関わらず観測されるために、この方法を直接の細孔配向評価に適用することは難しい。筆者らが作製した一軸配向性シリカメソ構造体は、言うなれば大きな周期構造を有する単結晶であり、単結晶薄膜解析の手法が有効である。面内X線回折分析は、X線を全反射臨界角に近い非常に小さな角度で試料面に入射させ、面内方向に回折するX線を検出する測定法であり<sup>9)</sup>、基板面に垂直な面に関する情報を得ることができる。この方法では、一軸配向性シリカメソ構造体薄膜の場合、細孔の配向方向に対して回折条件を満たす特定の方向でX線が入射した場合にのみ(1 $\bar{2}$ 0)回折ピークが観測される。この面間隔は、膜中での水平方向の細孔間隔の1/2に相当する。従って、この回折ピーク位置に検出器を固定し、試料の面内回転を行うことにより、面内でのロッキングカーブ、すなわち細孔の配向分布を測定することが可能である。図2は、Si(110)基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜に関して、面内X線回折分析装

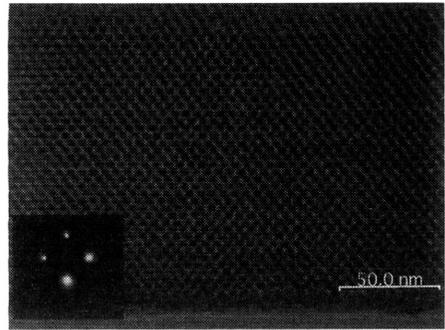


図3 シリコン(110)基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜の断面TEM像挿入図：基板シリコンの電子線回折パターン

置RIGAKU ATX-Gを用いて測定された、(1 $\bar{2}$ 0)回折強度の試料面内回転角度依存性を示したものである。この結果から、基板全体にわたる細孔の完全な一軸配向が確認された。配向方向の分布は、このピークの半値幅より $29^\circ$ と求められた。

Si(110)基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜の、細孔の配向方向に対して垂直な断面の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。断面TEM像を図3に示す。この図から膜全体にわたる均一なヘキサゴナル構造の形成が明らかである。また、細孔の水平方向の間隔は、他の2方向の間隔よりも大きく、細孔の配列は理想的なヘキサゴナル構造ではなく、歪んでいることが示された。

結晶性基板の結晶方位、すなわち基板表面での原子配列がシリカメソ構造体の配向に大きく影響することは以上のように確認された。ここで、メソ細孔の配向方向と下地基板の結晶方位との対応づけが重要な意味を有する。図3でTEM観察を行った試料の基板部分の電子線回折分析を行った結果、図3の挿入図に示したように、(100)面の回折パターンが得られた。このことから、細孔は、Si(110)面上でSi<001>の方向に配向していることが明らかとなった。(110)面上でのシリコン原子の配列を図4に模式的に示す。<001>方向は、<1 $\bar{1}$ 0>方向に配列したシリコン原子のジグザグアレイに垂直な方向であることより、原子配列の異方性に起因する基板表面の性質の異方性が、界面活性剤の吸着状態に異方性を付与し、それによって結果的にメソチャンネルの一軸配向が達成されたものと筆者らは考察している。

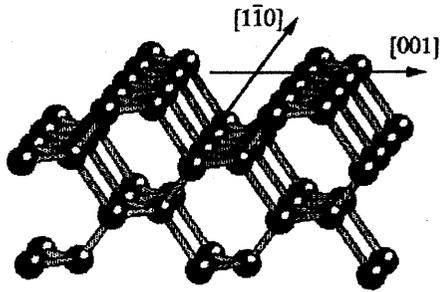


図4 シリコン (110) 面での原子配列

シリコン基板上的シリカメソ構造体を焼成し、界面活性剤を除去しても、膜にはクラック等は発生せず、メソポーラスシリカの連続薄膜が得られた。一般にシリカメソ構造体は、焼成による界面活性剤除去の際にシラノール基間の縮合が起こるために、構造周期が減少する。今回作製した一軸配向性シリカメソ構造体も、焼成によって膜厚方向に収縮が起きていることが確認された。しかし、面内X線回折分析によって測定される水平方向の周期は、焼成による変化を受けておらず、構造の収縮は膜厚方向のみ起こることが確認された。これは、焼成によって理想的なヘキサゴナル構造からの逸脱が大きくなっていることを示している。

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜についても、面内X線回折分析によって細孔の配向分布の測定を行った。その結果、面内ロッキングカーブの半値幅にはほとんど変化が認められず、焼成後も、細孔の一軸配向性は完全に保持されることが示された。

### 3. ラビング処理による細孔配向制御<sup>10-12)</sup>

メソポーラスシリカ薄膜は、光学材料としての応用が期待され、このためには基板は透明であることが望ましい。また、工業的には、ガラスのような一般的な基板を用いて一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を作製するプロセスの開発が要求される。

筆者は、液晶配向技術を応用し、この課題をクリアした。筆者が用いたのは、液晶分子の配向に用いるラビングという手法で、これは基板表面を布等で一方向に擦る処理を指す。一般的な液晶配向プロセスでは、ガラス表面にポリマーをコートし、そのポリマー薄膜に対してラビングを施すが、これと同じ

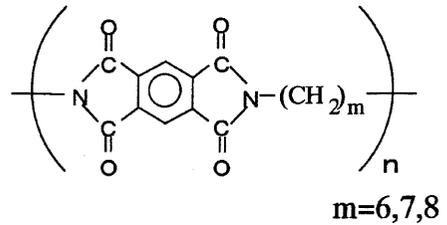


図5 使用したポリイミドの構造

プロセスでメソ細孔の高度な一軸配向制御が達成できた。

### 3.1 カチオン性界面活性剤を用いた配向性メソポーラスシリカ薄膜の作製<sup>11)</sup>

種々のポリイミドを用いて検討を行った結果、良好な一軸配向性薄膜を形成し得るポリイミドには、疎水性、分子構造の直線性、構造的柔軟性の3要素が求められることが明らかとなった。この要件を満たさないものは、連続した膜が得られなかったり、細孔の一軸配向性が低下したりする。筆者らが用いたポリイミドは、図5の構造式において $m=6$ （ヘキサメチレン基）のものである。

石英ガラスにポリイミドを約10 nmの膜厚でコートし、ラビング処理を施した基板を、シリコン基板の場合と同様の $C_{16}TAC$ と $TEOS$ を含む強酸性反応溶液に浸漬し、80℃で1週間反応させる。この際ポリイミドの面が下向きになるように基板を保持する。連続薄膜形成に最適な塩酸濃度は $HCl/H_2O=7/100 \sim 8/100$ の範囲にある。

反応後の基板には、透明な膜が形成されており、光学顕微鏡で観察するとSi (110) 基板上的膜で観察されたのと同様な、一方向に並んだテクスチャが観察された。この場合、特筆すべきは、その配向方向で、ラビング方向に対して垂直な方向であった。この膜も、X線回折分析によって、ヘキサゴナル構造の細孔構造を有することが明らかとなった。

この場合も面内X線回折分析で、ヘキサゴナルメソ構造の $(1\bar{2}0)$ 回折ピークの面内ロッキングカーブを測定したところ、図6に示したようなプロファイルが得られ、細孔がラビング方向に垂直な方向に高い配向性を有していることが明らかである。配向方向の分布は $11.5^\circ$ と求められ、Si (110) 基板上よりも高度な配向が確認された。面内X線回折分析で

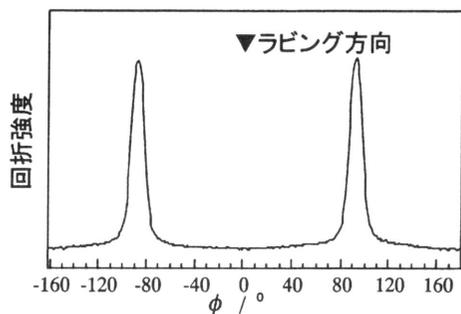
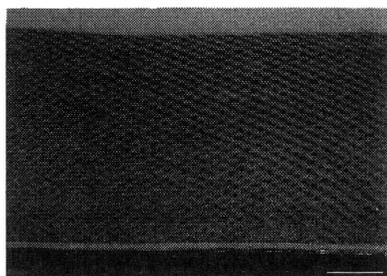
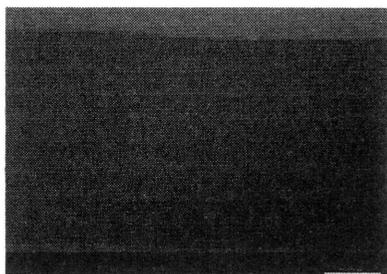


図6 ラビング処理を施したポリイミド上に形成されたシリカメソ構造体薄膜の(120)回折強度の面内回転依存性



(A)



(B)

図7 ラビング処理を施したポリイミド上に形成されたシリカメソ構造体の断面TEM像。(A) ラビング方向に平行な断面。(B) ラビング方向に垂直な断面。スケールバー：100  $\mu\text{m}$

観測された水平方向での細孔間隔は、理想のヘキサゴナル構造を仮定して $d_{100}$ 値より計算される間隔より大きく、この場合にも形成されたヘキサゴナル構造は歪んでいることが確認された。

全膜厚にわたる細孔構造の形成を確認するために、さらに断面TEM観察を行った。図7(A), (B)は、そ

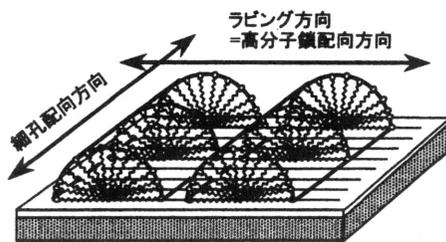


図8 メソチャンネル配向のモデル

れぞれラビング方向に平行、および垂直な断面のTEM像である。細孔を横切るラビング方向に平行な断面では、細孔のハニカム状の配列が全面に観察されているが(A)、細孔に垂直な断面では、層状物質のような平行なストライプが観察されている。これらの試料では、どの部分を観察しても、同じ構造が観察され、細孔の極めて高い配向性を示している。

ラビング処理を施したポリイミド上で、ラビング方向に垂直に細孔が配向するメカニズムに関し、筆者らは、図8に示したようなモデルを提案している。これは、次の三つの要素を含む。

- 1) 柔軟でガラス転移点の低いポリイミドが、ラビングによって一方向に延伸され、ポリマー鎖が配向する。
- 2) 界面において、ポリマー鎖と平行に界面活性剤が吸着し、表面で図のような半円柱状ミセル構造を形成する。
- 3) 界面でのこの構造を鋳型にして2層目以降が形成される。

図5に示したポリイミドの構造において、 $m=7$ 、 $m=8$ のものを用いても、メソ構造体の一軸配向性には全く変化が認められなかった。これは、メソ細孔の配向には、格子定数のマッチングのような分子レベルでの整合は必ずしも必要ではないことを示しており、高分子鎖全体として界面活性剤との相互作用に関与していると考えられる。

このメソ構造体薄膜は、高分子薄膜上に形成されているが、高分子薄膜が非常に薄いため、メソ構造体薄膜が基板から剥離することなく、かつ細孔の一軸配向性を全く損なわずに、焼成によって界面活性剤を除去し、メソポーラスシリカ薄膜とすることが可能である。この場合、シリカメソ構造体のシラノールと基板表面のシラノールが部分的に縮合するた



図9 ファイバー状シリカメソ構造体のSEM像

めに、基板への膜の密着強度が向上する。

### 3.2 反応条件による形態変化<sup>13)</sup>

筆者らは、上述の一軸配向性メソポーラスシリカ連続薄膜形成時の反応条件をいろいろ変化させて実験を行い、溶液中の塩酸濃度によって膜の連続性が変化していくことを見出した。上述のように、連続膜はHCl/H<sub>2</sub>O = 7/100 ~ 8/100の範囲で形成されたが、これよりも塩酸濃度が低くなるに従って膜の不連続性が増大し、HCl/H<sub>2</sub>O = 3/100の条件では、ファイバー状の構造体が密に配列した形態に変化した。適当な基板を用いると、基板上のメソ構造体は容易に剥離し、図9に示したようなメソ構造体ファイバーを得ることができた。

同一組成の溶液でも、酸濃度によってメソ構造体の形態が変化するという、この結果は、メソ構造体の形態制御には、反応速度を含めた系の最適化が必要であることを示すものである。

### 3.3 薄膜中の細孔径の拡大<sup>12)</sup>

一軸配向性メソポーラスシリカ薄膜の工業的応用範囲を広げるためには、細孔径制御が非常に重要な課題である。例えば、嵩高いゲスト種導入のためには、細孔径拡大が求められる。このためには、3.1で用いたアルキルアンモニウム系界面活性剤において、アルキル鎖長の長いものを用いることが、先ず考えられる。しかし、溶解度の制約から、事実上C<sub>18</sub>TACがアルキルアンモニウムの限界であり、これを用いたとしても大きな細孔径増大は望めない。

表1 ラビング処理を施したポリイミド上に形成されたシリカメソ構造体薄膜の構造パラメータ

sample	d <sub>100</sub> (Å)	d <sub>120</sub> (Å)	d <sub>100</sub> / d <sub>120</sub>	FWHM of the $\phi$ scanning peak (°)
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> as-grown	47.2	33.3	1.42	15.0
calcined	40.2	33.5	1.20	12.6
C <sub>16</sub> EO <sub>10</sub> as-grown	50.2	37.6	1.34	12.4
calcined	43.7	37.4	1.17	10.8
C <sub>16</sub> TAC as-grown	35.6	25.0	1.42	11.5
calcined	29.2	24.9	1.17	11.1

我々の検討において、C<sub>18</sub>TACを用いた場合にも、高度な一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜は得られたが、(100)格子面間隔の増加は~2 Åと非常に小さいものであった。

そこで筆者らは、ポリエチレンオキドを親水基に持つ非イオン性界面活性剤を用いた検討を行った。使用したのは、ポリオキシエチレン10ラウリルエーテル(C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>と略記)、及びポリオキシエチレン10セチルエーテル(C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>と略記)の2種類である。3.1で使用したのと同じ、図5中m=6のポリイミドを、同一の条件で用いた。この場合にも、界面活性剤とTEOSを含む酸性溶液中に、ポリイミド面を下向きにして基板を保持することによって、シリカメソ構造体連続薄膜が形成された。但し、良好な構造の均一薄膜を得るための塩酸濃度は、カチオン性界面活性剤を用いた場合よりも低く、HCl/H<sub>2</sub>O = 3/100 ~ 4/100の範囲にある。

C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>、C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>のいずれを用いた場合にも、X線回折分析により、ヘキサゴナル構造の細孔構造の形成が確認された。X線回折分析によって求められた細孔構造のパラメータを表1にまとめて示す。これより、非イオン性界面活性剤の使用により効果的に構造周期を大きくできることが示された。この構造周期の増大は、細孔径の増大によることが、膜と共に形成されるヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ粉末のガス吸着実験より示された。C<sub>16</sub>TACよりもアルキル鎖長の短いC<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>でも、C<sub>16</sub>TACよりも大きな周期構造を与えることから、親水基の大きな界面活性剤の使用が細孔径拡大に有効であることが示された。但し、さらに大きな親水基を有する

C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>を用いた場合には、今のところ一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜は得られておらず、親水基のサイズには、ある最適範囲があると考えられる。

この膜について、さらに断面TEM観察を行った結果、基板界面から表面まで全膜厚にわたる規則構造形成が証明された。

この場合にも、細孔の一軸配向性を面内X線回折分析で調べた。結果を表1に示す。C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>を用いて作製した膜中での細孔の配向分布は12.4°で、これはC<sub>16</sub>TACを用いて作製した膜中での細孔配向分布と殆ど同じであった。一方、C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>の場合の細孔配向分布は15.0°で、若干一軸配向性が劣っていた。この結果は、細孔の配向は、基板表面における高分子鎖と界面活性剤のアルキル鎖との疎水相互作用によって決定されるという図8の配向メカニズムを支持するものであると考えられる。

これらの界面活性剤を用いた場合にも、形成される構造は、理想的なヘキサゴナル構造からかなり歪んだものとなっている。このことは、表1において、 $d_{100}/d_{1\bar{2}0}$ の比が1.73から大きく逸脱していることより明らかである。ここで興味深いのは、この比率は界面活性剤によらずほぼ一定値であることである。これは、基板表面の界面活性剤分子が、ポリイミド表面での配向規制力によって、フリーの状態での長さに対して一定の割合で引き伸ばされるためだと筆者らは考察している。

この界面活性剤を用いた場合にも、焼成による界面活性剤除去によって、膜厚方向にのみ構造の収縮が起こることが確認された。細孔壁の収縮の程度は界面活性剤によらないので、焼成後の $d_{100}/d_{1\bar{2}0}$ の比も界面活性剤の種類によらずほぼ一定の値となる。どの界面活性剤を用いても焼成によって細孔の一軸配向性が乱れることはなく、面内X線回折で測定される細孔方向分布は、むしろ焼成によって狭く観測される傾向にあった。

#### 4. おわりに

最近のメソ構造材料の進歩は目覚しく、種々の組成、構造、形態を有するものが形成されている。最

近では、細孔壁内では有機官能基が高度に規則配列されたものが合成され<sup>14)</sup>、分子レベルとメソスケールでの階層的規則性を有する構造体が得られるようになった。ここに紹介した技術は、メソスケールの構造をマクロスコピックに制御した技術の一例である。今後、メソ構造体に限らず、自己組織化現象を利用して分子デバイスを構築していくためには、分子レベルからマクロスコピックな領域までの全領域にわたり階層構造を精密に制御する技術の開発が必要であると筆者は考え、その実現に向けて研究を行っている。今後非シリカメソ構造体薄膜中での配向制御や、配向性の細孔を利用したゲスト種の配向制御等を検討していく方針である。

#### 文 献

- 1) G. Alberti and T. Bein, *Comprehensive Supramolecular Chemistry, volume 7, Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks*; Elsevier Science: UK (1996).
- 2) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
- 3) M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1149 (1996).
- 4) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 5) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996).
- 6) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 7) S. Pevzner, O. Regev, and R. Yerushalmi-Rozen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 420 (2000).
- 8) H. Miyata and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7618 (1999).
- 9) W. C. Marra, P. A. Eisenberger, and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6927 (1979).
- 10) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1609 (1999).
- 11) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000).
- 12) H. Miyata, T. Noma, M. Watanabe, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **14**, 766 (2002).
- 13) H. Miyata and K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **17**, 1448 (2001).
- 14) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).

## Alignment Control of Mesochannels in Mesoporous Silica Films

Hirokatsu Miyata

Canon Research Center, Canon Inc.

Mesoporous silica films with fully aligned tubular mesochannels were prepared using substrates with surface structural anisotropy. A series of experiments on mesoporous silica film formation onto single crystal silicon substrates proved that the mesochannel orientation was dependent on the crystal orientation of silicon substrate, and a mesoporous silica film with aligned mesochannels was prepared on Si (110) substrate. The mesochannels were aligned along  $\langle 001 \rangle$  axis on (110) surface, and it was considered that the highly anisotropic atomic arrangement on the surface controls the alignment. A polyimide coating with rubbing-treatment afforded the formation of mesoporous silica films with highly aligned channel structure on a glass substrate. The direction of the mesochannel alignment in the films was perpendicular to the rubbing direction.

It was considered that the formation of aligned hemi-cylindrical micelles on the substrate surface through hydrophobic interactions between the aligned polymer chains and the surfactant tail groups leads to the uniaxial alignment of mesochannels. The size of the mesochannels in the films was successfully enlarged using non-ionic surfactants keeping the narrow alignment distribution.

**Keywords:** mesoporous, alignment, rubbing, film, surfactant