

Title	Vapor Phase Synthesis of Mesoporous Silica Thin Films
Author(s)	田中, 俊輔
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45923
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	田中俊輔
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第19571号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Vapor Phase Synthesis of Mesoporous Silica Thin Films (メソポーラスシリカ薄膜の気相合成)
論文審査委員	(主査) 教授 上山 惟一 (副査) 教授 新田 友茂 教授 平井 隆之 助教授 西山 憲和

論文内容の要旨

メソポーラスシリカは、界面活性剤を鋳型として合成され、さまざまな周期細孔構造を得ることができる。一般的に、粉末状に合成した場合、あるいはアルミナなどの多孔質支持体内に合成した場合は、比較的高い安定性を示すが、自立膜や薄膜状にすると、安定性は著しく低下する。したがって、界面活性剤を除去し、多孔体に転換する際に、周期構造が収縮、あるいは周期性が失われる。そのため、メソ細孔構造シリカの薄膜化技術は、確立されていない。本研究では、薄膜化技術として、製膜後の処理手法「蒸気浸透処理法」(Chapter 2・4)と新規合成手法「気相合成法」(Chapter 5, 6)の考案、開発を行った。

Chapter 1

メソポーラスマテリアルの研究の歴史と動向および本研究の位置づけを述べた。

Chapter 2

スピニング法を用いた製膜後にシリケートの蒸気処理を行うことによって、メソ構造が安定化することを見出した。従来の薄膜より優れた耐熱性を有することを確認した。

Chapter 3

蒸気処理によるメソ構造シリカの重量増加およびシリカ骨格壁の高密度化を確認した。シリケート蒸気がナノ構造体に浸透、残存シラノール基と反応し、シリカ壁が高密度化されることにより、構造安定性が改善、向上することを明らかにした。

Chapter 4

新しい無機有機ハイブリッド材料の合成として蒸気浸透処理法を応用した。有機シランを用いることでシリカ骨格の高密度化と有機基の導入を同時に行った。薄膜の耐熱性に加え、耐湿性の向上も確認された。

Chapter 5

通常、メソポーラスシリカは液相法（ゾルゲル法）により合成される。これに対して、カチオン性界面活性剤からなる薄膜をシリカ源蒸気と接触させることで、メソポーラスシリカ薄膜が気相から合成可能であることを見出した。また、周期構造の形成メカニズムについての検討を行った。界面活性剤集合体内にシリケートが浸透し、ナノ相転移が起こることにより周期構造が形成される。シリケートの浸透と重合が競合進行し周期構造が形成することを明らかにした。

Chapter 6

両親媒性ブロック共重合体を用いてテンプレート薄膜を合成した。気相合成により、新規な2次元ケージ状細孔構造を有するシリカ薄膜が得られた。出発溶液のテンプレートの濃度によって膜厚および周期層数を制御することが可能であることがわかった。また、単層メソポーラスシリカ薄膜の合成に初めて成功した。

Chapter 7

上記結果の総括をするとともに蒸気浸透処理法および気相合成法の応用的な利点について言及した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、メソ細孔構造シリカの薄膜化技術として、製膜後の処理手法「蒸気浸透処理法」と新規合成手法「気相合成法」の考案、開発を行ったものである。

第1章では、1990年代初頭にメソポーラスシリカが発見されて以来のメソポーラスマテリアル研究の歴史と動向を概観し、近未来のフォトククスやエレクトロニクス材料として、機械的高度が大きくかつ綺麗な規則的構造を持つメソポーラス材の開発が望まれていることを明らかにした。

第2章では、スピニング法を用いた製膜後にシリケートの蒸気処理を行うとメソ構造が安定化することを見出した。従来の薄膜より優れた耐熱性を有することを確認している。

第3章では、蒸気処理によるメソ構造シリカの重量増加およびシリカ骨格壁の高密度化を確認した。また、シリケート蒸気がナノ構造体に浸透して残存シラノール基と反応し、シリカ壁が高密度化されることにより、構造安定性が改善、向上することを明らかにしている。

第4章では、新しい無機有機ハイブリッド材料の合成法として蒸気浸透処理法を応用した。有機シランを用いてシリカ骨格の高密度化と有機基の導入を同時に行った結果、薄膜の耐熱性に加え、耐湿性も向上することを確認している。

第5章では、通常メソポーラスシリカ合成法である液相法（ゾルゲル法）と異なり、カチオン性界面活性剤からなる薄膜をシリカ源蒸気と接触させることで、メソポーラスシリカ薄膜が気相から合成可能であることを見出した。また、周期構造の形成メカニズムについての検討を行い、界面活性剤集合体内にシリケートが浸透してナノ相転移を起こして周期構造が形成されること、すなわち、シリケートの浸透と重合が競合進行し周期構造が形成することを明らかにしている。

第6章では、両親媒性ブロック共重合体を用いてテンプレート薄膜を気相合成すると、新規な2次元ケージ状細孔構造を有するシリカ薄膜が得られることを見出した。また、出発溶液のテンプレートの濃度によって膜厚および周期層数を制御することが可能であることを示し、単層メソポーラスシリカ薄膜の合成に世界で初めて成功している。

第7章では、得られた結果の総括とともに蒸気浸透処理法および気相合成法の応用面での利点について述べている。

本論文は、次世代無機ナノ構造多孔質材料への要求を見越して、高い機械的強度と規則正しいナノ構造を有する薄膜の合成技術の確立に大きく寄与するとともに、無機有機ハイブリッド材料の合成法としても先駆的内容を有しており、博士（工学）の価値があるものと認める。