

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## Electron Microscopic Observations of the Outermost Surfaces of Mesoporous Silica Thin Films and Fabrication of the Ultrathin Films

シリカメソ多孔体薄膜の電子顕微鏡による表面  
観察と超薄膜化

申請者

Maho	KOBAYASHI
小林	真帆

応用化学専攻 無機合成化学研究

2017年 7月

メソポーラスシリカ薄膜は、均一なメソ細孔、メソ細孔の規則配列、高表面積、透明性などの特徴を有する無機多孔体である。メソポーラスシリカ薄膜は、前述の特徴やシリカ組成であることを活かし、*low-k* 材料、低屈折率材料、機能物質包接ホスト材料など種々の応用が期待される材料である。しかしながら、メソポーラスシリカ薄膜に関する従来研究の多くが薄膜全体の細孔や骨格に着目したものであり、最外表面に着目した研究は驚くほど少ない。ホスト材料として、薄膜内あるいは表面最近接のメソ細孔にゲスト種を導入する場合、薄膜最外表面からのゲスト種のアクセス性確保は必須である。また、メソ細孔由来の均一な大きさのくぼみが数ナノ～十数ナノメートル程度の周期で規則的に配列した最外表面は、例えば高集積化 2 次元ナノパターンのための基材として理想的な表面といえる。一般的なメソポーラスシリカ薄膜作製手法である溶媒揮発法 (EISA 法) によって得られる薄膜表面には無孔質の薄いシリカ層が存在し、表面からのメソ細孔へのアクセスは困難であることが、電子顕微鏡を用いた断面観察や X 線反射率測定結果から報告されている。しかしこれらの既往研究では表面上の詳細な情報 (メソ細孔の開孔度、開孔度の均一性など) は全く明らかではなく、表面無孔質シリカ層除去に向けたエッチング前後の表面状態の変化など直接的かつ確実な情報が不足している。従って、メソポーラスシリカ薄膜の表面の深い理解と表面メソ細孔を含むメソポーラスシリカ薄膜の有効利用に向けて、薄膜表面に着目した研究が重要である。

本論文では、メソポーラスシリカ薄膜表面の有効活用に向けて、薄膜の最表面の状態を明確にし、メソポーラスシリカ薄膜表面近傍のメソ細孔の有効利用、及び超薄膜化のための最適エッチング手法に関する成果をまとめた。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章では、メソポーラスシリカ薄膜について従来研究を総括し、本論文の意義と目的を明らかにした。メソポーラスシリカ薄膜の作製手法、メソ構造や組成に由来する特徴、応用可能性について述べ、材料開発上の意義を示した。加えて、メソポーラスシリカ薄膜の表面の真の描像を明らかにした従来研究がほとんどなく、表面の厳密な取り扱いが稀であることを示し、当該研究分野の課題を明らかにすると共に、本論文の目的を明確にした。

第 2 章では、入射電子の到達エネルギーを極めて低く制御した高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM) により、メソポーラスシリカ薄膜の最外表面を正確に観察した結果をまとめた。入射電子の到達エネルギーを低くすることで、電子線の侵入を低減し最外表面を観察するための減速法が近年発展し、すでにメソポーラスシリカ粉体の SEM 観察にも適用されている。第 2 章前半では、この手法に着目し、極低到達エネルギー (例えば 80 eV) でメソポーラスシリカ薄膜の最外表面を直接観察した。表面シリカ層の有無を明確にするために、フッ化アンモニウム水溶液 (以降  $\text{NH}_4\text{F}(\text{aq})$  と略) に数時間浸漬しエッチング処理した。その結果、EISA

法で作製されたメソポーラスシリカ薄膜表面には薄いシリカ層が存在し、エッチング処理により徐々にシリカ層が除去され、表面にメソ細孔の開孔部が形成されることを明らかにした。エッチング後の表面メソ細孔の開孔度とメソ構造の保持の有無は、エッチング処理条件の最適化の指標として重要である。従来よく用いられてきた比較的高い到達エネルギー（例えば 2 keV）では、エッチング処理の有無に関わらず、薄いシリカ層直下のメソ構造が明確に観察されたことから、メソポーラスシリカ薄膜の表面の正確な観察には、極低到達エネルギーでの SEM が有効であることを明確に示した。

第 2 章の後半では、原子間力顕微鏡を用いて表面を観察し、極低到達エネルギーを用いた SEM 観察の結果と合わせて、作製段階（エッチング処理前）の薄膜表面の状態を明らかにした。球状細孔から成る 3 次元メソポーラスシリカ薄膜の場合、シングルナノメートルスケールで平滑であり、筒状細孔から成る 2 次元メソポーラスシリカ薄膜の場合は、表面シリカ層がメソ構造を反映した形状をとっていることを示した。加えて、到達エネルギーを変化させて SEM 観察を行い、電子線の侵入深さから得られる像の解釈を議論し、得られた像が妥当であることを示した。

第 3 章では、メソポーラスシリカ超薄膜の新規作製手法として、薄膜の表面にエッチング溶液の液滴を形成し静置することで、メソ構造を保持しつつ、膜厚方向に均一に、シングルナノメートルスケールでトップダウン的に膜厚を制御する手法（“Drop casting method”）を確立したことについてまとめた。本章で用いる 3 次元メソポーラスシリカ薄膜は、前章よりも約 10 分の 1 の厚みの薄膜を出発物質として用いた。0.1 M の  $\text{NH}_4\text{F}(\text{aq})$  を用いた場合、メソ構造を保持しつつ、一時間毎に約数ナノメートルの速さで膜厚が減少することを、X 線回折分析と電子顕微鏡を用いた断面観察から確認した。また、X 線回折分析と電子顕微鏡を用いた表面観察から面内方向の構造規則性が保持されていることも確認した。以上から、従来の手法では作製が困難な膜厚約 15 nm の 3 次元メソポーラスシリカ超薄膜の作製に成功した。本超薄膜作製の手法には、最適処理時間は異なるものの、種々のエッチング溶液が利用できることも示した。また、薄膜のサイズを二倍にした場合も適用可能であった。次に、薄膜をエッチング溶液に浸漬させる従来法と比較した結果、従来法では、膜厚の減少に伴いメソ構造が部分的に崩壊し表面の平滑性が低下した。Drop casting 法と比べ浸漬法の方が、薄膜のシリカ量に対するエッチング種の量が著しく多く、溶解ケイ酸種やエッチング種の拡散が容易なため、エッチング速度が大きくなるためであると考察した。浸漬法を用いる場合は、その処理時間のより精密な制御が必要である。このことから、超薄膜作製手法として、本 Drop casting 法の優位性を示した。本手法ではエッチング溶液の液滴の形成が必要条件であるため、薄膜表面に対するエッチング溶液の界面張力・濡れ性に着目した。エッチング溶液の界面張力が下がるように、 $\text{NH}_4\text{F}(\text{aq})$  にエタノー

ルを添加したエッチング溶液を用いて超薄膜化を検討した結果、エッチング溶液中のエタノール量が多いほど、膜厚減少が早く、メソ構造の部分崩壊が促進された。以上の結果をふまえて、エッチング溶液の溶媒を水のみにした場合、エッチング溶液の高い界面張力によって、メソ細孔開孔部からエッチング溶液が浸入しにくいいため、メソ構造を保持しつつ膜厚が減少すると考察した。更に、本手法で作製したメソポーラスシリカ超薄膜のメソ細孔内に CoPt を電析させ、CoPt/メソポーラスシリカ超薄膜から成るドットナノパターンを作製した。薄膜表面上の全てのメソ細孔に CoPt が析出したわけではなく、また保磁力が 1.4 kOe と低いことから課題はあるものの、本手法で作製されたメソポーラスシリカ超薄膜の高集積ナノパターンとしての利用可能性を示した。

第 4 章では、Drop casting 法を用いたエッチング処理後の 3 次元メソポーラスシリカ薄膜表面上のオープンなメソ細孔がアクセス性を有することを、薄膜表面からの銅の析出により示した。銅薄膜とエッチング処理後のメソポーラスシリカ薄膜の界面を断面観察することで、シリカ薄膜表面のオープンなメソ細孔中に銅が入り込んでいることが分かった。比較として、無孔質シリカ薄膜上に同様に銅薄膜を析出させた場合は、シリカ薄膜への銅の入り込みは観察されなかった。また、エッチング後の 3 次元メソポーラスシリカ薄膜と無孔質シリカ薄膜のそれぞれの上に作製した銅薄膜について、テープテストでその密着性を評価した。エッチング処理後の 3 次元メソポーラスシリカ薄膜上に作製した場合は、銅薄膜が剥離しなかったが、無孔質シリカ薄膜上のものは容易に剥離した。これは、表面細孔がオープンな 3 次元メソポーラスシリカ薄膜上に銅薄膜を作製することで、シリカ薄膜と銅薄膜間にナノスケールで組み合った接合界面が形成されたためであると考察した。以上から、表面のオープンなメソ細孔がアクセス性を有することを明らかにした。本成果は表面周期性を有する宿主材料や分離膜等への応用展開に重要である。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について記述した。本論文では、メソポーラスシリカ薄膜の表面に関する構造や超薄膜化、およびその潜在的利用可能性を示した。本論文ではシリカ組成の材料を扱ったが、本研究の概念は種々のナノ構造材料設計にも有用である。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 小林 真帆 印

(2017年 5月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>M. Kobayashi</u> , K. Susuki, H. Otsuji, S. Asahina, N. Kikuchi, T. Kanazawa, Y. Sakuda, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Direct Observation of Outermost Surfaces of Mesoporous Silica Thin Films by High Resolution Ultralow Voltage Scanning Electron Microscopy” <i>Langmuir</i> , <b>33</b> (2017) 2148.
○論文	<u>M. Kobayashi</u> , K. Susuki, T. Otahni, S. Enomoto, H. Otsuji, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, T. Homma, K. Kuroda “Thickness Control of 3-Dimensional Mesoporous Silica Ultrathin Films by Wet-Etching” <i>Nanoscale</i> , 2017, published online. DOI: 10.1039/C7NR01560G.
論文	<u>M. Kobayashi</u> , Y. Kanno, K. Kuroda “Replication of Ordered Mesostructure on the Surface of 2D Hexagonal Mesoporous Silica Film as Exemplified by the Formation of Striped Cu Nanopatterns” <i>Chem. Lett.</i> , <b>43</b> (2014) 846.
講演	伊藤駿, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦 “シリカ-四級アンモニウムナノ複合体薄膜の自己修復挙動” 第6回CSJ化学フェスタ 2016, P9-117, タワーホール船堀, 東京, 2016/11.
講演	伊藤駿, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦 “自己修復性シリカ-有機ナノ複合体薄膜の作製” 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 3M09, 広島大学, 広島, 2016/9.
講演	S. Hara, <u>M. Kobayashi</u> , A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Fabrication of silica with nanogroove structures at the interface between Si substrates and lyotropic liquid crystals” The 96th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 4D-01, Doshisha University, Kyoto, Japan, 2016/3.
講演	<u>M. Kobayashi</u> , K. Susuki, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Gradual wet-etching of a 3-dimensional cubic mesoporous silica thin film” Pacifichem2015, ENRG 743, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA, 2015/12.
講演	伊藤駿, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦 “フッ化物イオンを有するラメラメソ構造体シリカ薄膜の自己修復” 第25回MRS年次大会, 2709, 横浜市開港記念会館, 神奈川, 2015/12.
講演	<u>小林真帆</u> , 薄京佳, 尾辻晴男, 菊地真樹, 金澤俊之, 作田裕介, 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸 “低加速電圧を用いた走査型電子顕微鏡によるメソポーラスシリカ薄膜の表面観察” 第31回ゼオライト研究発表会, C14, とりぎん文化会館, 鳥取, 2015/11.

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	伊藤駿, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋敦 “シリカ系メソ構造体薄膜の自己修復挙動” 日本ゾルゲル学会 第13回討論会, 46, 北海道大学, 北海道, 2015/11.
講演	K. Susuki, <u>M. Kobayashi</u> , H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Fabrication of 3-Dimensional Cubic Mesoporous Silica Thin Films with Precisely Controlled Thickness by Wet Etching” 2015年度第2回 ZAIKEN フェスタ, No.16, 早稲田大学, 東京, 2015/11.
講演	加藤幸清, 安部拓矢, 河原一文, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸 “細孔内 PDMS 鎖修飾密度が制御された大細孔径メソポーラスシリカ薄膜の作製” 第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, P6-029, タワーホール船堀, 東京, 2015/10.
講演	薄京佳, <u>小林真帆</u> , 和田宏明, 下嶋敦, 黒田一幸 “ウェットエッチングにより膜厚制御されたメソポーラスシリカ薄膜の作製” 第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, P2-123, タワーホール船堀, 東京, 2015/10.
講演	K. Susuki, <u>M. Kobayashi</u> , H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Preparation of Mesoporous Silica Thin Films with Precisely Controlled Thickness by Wet Etching” XVIII International Sol-Gel Conference, P-Tu-7-17, Mielparque Kyoto, Kyoto, Japan, 2015/09.
講演	<u>小林真帆</u> , 菅野陽将, 黒田一幸 “メソポーラスシリカ薄膜上に作製した銅薄膜の密着性に及ぼすメソスケールアンカーリング効果” 第23回日本 MRS 年次大会, K-O10-001, 横浜市開港記念会館, 神奈川, 2013/12.
講演	<u>小林真帆</u> , 菅野陽将, 黒田一幸 “メソポーラスシリカ薄膜表面の細孔を利用したアンカーリング効果による銅薄膜の密着性向上” 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, P7-102, タワーホール船堀, 東京, 2013/10.
講演	Y. Kanno, <u>M. Kobayashi</u> , K. Kuroda “Enhanced Adhesion of Copper Thin Films on Mesoporous Silica Thin Films” 8th International Mesoporous Materials Symposium, P-1-066, Awaji Yumebutai International Center, Hyogo, Japan, 2013/05.
講演	<u>M. Kobayashi</u> , Y. Kanno, K. Kuroda “Effective Improvement of Adhesion Property of Copper Thin Films by Mesoscale Anchoring Structures on Mesoporous Silica Thin Films” 4th NIMS/MANA-Waseda University International Symposium, Session 3, Poster No.38, NIMS Sengen, Ibaraki, Japan, 2013/03.

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>Y. Kanno, <u>M. Kobayashi</u>, K. Kuroda  “Effect of Structure of Mesoporous Silica Thin Films on the Adhesion of Copper Thin Films Prepared on Their Surfaces”  International Symposium Functional Materials Based on Silicon-Oxygen Systems (Elements Science and Technology Project), P-04, Waseda University, Tokyo, Japan, 2012/09.</p>
講演	<p>菅野陽将, <u>小林真帆</u>, 黒田一幸  “メソポーラスシリカ薄膜上に作製した銅薄膜の密着性”  日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2P52, 名古屋大学, 愛知, 2012/9.</p>
特許	<p>和田宏明, <u>小林真帆</u>, 薄京佳, 黒田一幸, 下嶋敦  “メソポーラス構造体及びメソ構造体シリカ薄膜の製造方法”  特願 2015-44081 (2016/3/5).</p>