

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Fabrication of Two-dimensional Silica  
Nanostructured Materials Using Surfactants and  
Dissolved Silicate Species from Si Substrates

界面活性剤と Si 基板からの溶解ケイ酸種を用  
いた 2 次元シリカナノ構造体の作製

申請者

Shintaro	HARA
原	慎太郎

先進理工学専攻 応用化学研究 B

2017 年 11 月

界面活性剤ミセルのサイズ、構造、配列はメソ多孔体の細孔構造の決定に重要な役割を果たしており、溶解ケイ酸種をビルディングブロックとして用いることで、多様な細孔構造を有するシリカメソ多孔体材料の合成が可能である。特に薄膜形態のシリカメソ多孔体は光学、エレクトロニクス、膜分離材料などの様々な応用に向けた研究があり、個々の応用に適合した細孔構造の制御や基板に対する細孔配列の制御が可能である。シリカメソ構造体薄膜の作製には、溶液中に含まれる溶解ケイ酸種と界面活性剤の協奏的な自己集合を一般的に利用する。それらの2次元材料の形成場としての基板に、異方的な表面構造や表面組成を付与することにより、界面活性剤ミセルの配向制御層としての役割も基板は果たす。加えて、基板は溶解ケイ酸種の供給源としても潜在的に利用可能である。実際に、マイクロ多孔体薄膜であるゼオライト薄膜の作製時には、Si基板が溶解ケイ酸種の供給源かつ結晶の配向場として用いられる事が報告されている。Si基板の表面にメソ構造体もしくはミセルから構成されるリオトロピック液晶を形成させた上で、Si基板から溶解ケイ酸種を発生させれば、その溶解ケイ酸種は基板上の構造体に異方的に供給される親水的な無機源として機能し、従来の協奏的な自己集合では作製できない新規メソ構造体薄膜が形成すると期待される。

本論文ではSi基板から溶出する溶解ケイ酸種と界面活性剤を用いた2次元ナノ構造体の作製についてまとめた。Si基板表面を2次元的な溶解ケイ酸種の供給源かつ均一な2次元無機ナノ構造体の形成場として捉え、塩基性条件下でSi基板から発生する溶解ケイ酸種をナノビルディングブロックとして利用した。特に基板上の薄膜が吸湿性を有していれば、アンモニアと水蒸気の混合ガスがアンモニア水として薄膜中に取り込まれ、薄膜内部のナノ構造および薄膜形態を保持したまま、溶解ケイ酸種の発生と拡散が可能になると考え研究を展開した。

本論文は全5章から構成されている。

第1章では研究の背景となる溶解ケイ酸種を用いたシリカメソ構造体薄膜の合成方法、基板表面の異方的構造および組成に基づくメソ構造の配列制御、Si基板からの溶解ケイ酸種発生やその溶解ケイ酸種を用いたゼオライト薄膜作製への展開を総括し、本論文の意義と目的を明らかにした。

第2章では塩基性条件下でSi基板表面から発生した溶解ケイ酸種が、非イオン性界面活性剤とチタンアルコキシドから作製されるチタニアメソ構造体薄膜全体に拡散し、界面活性剤除去後も導入されたシリカ成分がチタニア骨格を補強しうる点を明らかにした。通常、チタニアメソ構造体薄膜は界面活性剤の除去によりメソ構造が崩壊し多孔性を失うので、骨格補強剤としてシリコンアルコキシドの導入が報告されているが、本研究では溶解ケイ酸種の利用を提案した。チタニアメソ構造体薄膜をアンモニアと水蒸気の混合ガスに暴露後、焼成により界面活性剤を除去した。焼成後薄膜のX線回折による構造解析ならびに電子顕微鏡観察と

EDSによる組成分析から、メソ構造は保持され、ケイ素原子は薄膜全体およびチタニア骨格中に均一に導入されたことを確認した。チタニアメソ構造体薄膜の吸湿性により混合ガスはアンモニア水としてメソ構造体中に取り込まれ、Si基板との接触により、溶解ケイ酸種が発生し、チタニア骨格中に均一に導入されたと考察される。従来研究では疎水的なシリコンアルコキシドはミセル疎水部近傍の細孔壁に析出したが、親水的な溶解ケイ酸種はチタニア骨格中に均一に導入されたと考えられる。このような知見はチタニアメソ多孔体の表面状態制御において重要である。以上より塩基性条件下においてSi基板から発生した溶解ケイ酸種が無機源として機能することを示した。

第3章では棒状ミセルの規則的集合体(2Dヘキサゴナル構造)から構成されるリオトロピック液晶の最表面構造を、Si基板表面から発生した溶解ケイ酸種で転写し、基板上に4.7 nm周期のシリカナノ溝構造が作製できることを記述した。4.7 nmの周期的微細構造は現行の微細加工技術では作製し難い領域であり、次世代ナノパターンニングの基礎技術としても重要である。界面活性剤としては、周期が5 nm以下の2Dヘキサゴナル構造を形成し、形成するリオトロピック液晶のイオン透過性が低い、塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTAC)を選択した。CTACを塗布したSi基板をアンモニアと水蒸気の混合ガスに暴露し、洗浄によりCTACを除去した。電子顕微鏡観察とEDSによる組成分析から、界面活性剤除去後のSi基板上には、鋸刃様の断面形状で、周期4.7 nm、深さ約2 nmの直線状の溝を有する厚み約4 nmのシリカ層の形成が確認された。混合ガス暴露の雰囲気似た環境でCTAC薄膜の斜入射小角X線散乱(GISAXS)パターンを測定すると、薄膜は2Dヘキサゴナル構造へ転移し、基板に平行に周期4.7 nmで棒状ミセルが規則配列した構造をとることが確認された。シリカナノ溝構造と混合ガス暴露中の界面活性剤ミセルの形状ならびに周期が一致することから、2Dヘキサゴナル構造の最表面構造がSi基板上に転写されたと判断した。リオトロピック液晶中のアンモニア水とSi基板が接触し、Si基板から発生した溶解ケイ酸種が、2Dヘキサゴナル構造の最表面の半層分にしか拡散しなかったことからシリカナノ溝構造は形成したと言える。本手法をマイクロメートルスケールの溝が作製されたSi基板に適用すると、棒状ミセルが溝の長軸方向に配向するため、溝底面では溝に平行配向したシリカナノ溝構造が形成した。アルキル鎖長の短い界面活性剤を本手法に適用すると、シリカナノ溝構造の周期は3.7 nmまで減少した。以上より周期5 nm以下のミセル集合体の最表面構造を溶解ケイ酸種でSi基板上に転写可能であることを明らかにし、形成されるシリカナノ溝構造の周期と配向の制御が可能であることを示した。

第4章では第3章で述べた方法により、Si基板上の球状粒子を中心として形成した同心円状ミセルの最表面構造を転写したシリカナノ溝構造の作製を記述した。

従来、自己組織化材料の湾曲を誘導するには所望形状への基板の加工が必須であったが、本研究では Si 基板に配置された球の曲面によって界面活性剤ミセルの湾曲が可能であることを明らかにした。平均半径 80 nm のシリカ粒子を配置後、厚み 30 nm の CTAC 薄膜が塗布された Si 基板をアンモニアと水蒸気の混合ガスに暴露し、洗浄によって CTAC を除去した。走査型電子顕微鏡観察により、シリカ粒子近傍の Si 基板表面でシリカ粒子を中心とする同心円状ナノ溝構造の形成が確認された。CTAC 薄膜の膜厚の増加に伴い同心円状ナノ溝構造形成の確率が低下したことは、基板—ミセル、ミセル—空気界面での水平配向規制力が同心円状ミセル形成に重要であることを示している。シリカ粒子の半径に対する同心円状ナノ溝構造の半径の関係は線形増加であり、その半径は粒子半径の約 4 倍であった。同心円構造領域以外は直線配向であったので、直線配向領域と同心円構造領域の境界では、配向が乱れた欠陥が発生するというミセルの配向に関するモデルを立てた。このモデルの自由エネルギーをフランクの弾性自由エネルギーの式に基づいて算出した。その結果、粒子半径と定数の積として領域半径は表され、線形関係は理論的にも示すことができた。本手法は粒子形状以外に楕円球形状にも適用が可能であり、その外形を反映したナノ溝構造が形成した。以上より、同心円状ナノ溝構造の形成条件を実験的に示し、シリカ粒子半径と同心円状ナノ溝構造の広がり領域の線形的増加の関係を実験的かつ理論的に明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。本論文は Si 基板から発生する溶解ケイ酸種が、Si 基板上のメソスケールの 2 次元シリカナノ構造体の作製において、親水的なビルディングブロックとして働くことを示した。加えて、ミセル表面全体を利用する従来のメソ構造体合成の概念にはない、二次元的に溶解した無機物によるミセル集合体の最表面構造転写の方法を示した。本論文で作製されたシリカナノ溝構造は周期、配向、湾曲のある程度の制御が可能であるため、潜在的に微細加工のマスクとして適用可能であり、今後の微細加工技術の発展にも貢献しうる。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 原 慎太郎 印

(2018年1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	S. Hara, K. Hirota, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Formation of Concentric Silica Nanogrooves Guided by the Curved Surface of Silica Particles” Article ASAP in <i>Langmuir</i> DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03777
論文	S. Ito, S. Kodama, M. Kobayashi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima “Spontaneous Crack Healing in Nanostructured Silica-Based Thin Films” <i>ACS Nano</i> , <b>11</b> , 10289-10294 (2017)
論文	S. Guo, J. Sasaki, S. Tsujiuchi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima “Role of Cubic Siloxane Cages in Mesosstructure Formation and Photoisomerization of Azobenzene–Siloxane Hybrid” <i>Chem. Lett.</i> , <b>46</b> , 1237-1239 (2017)
○論文	S. Hara, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda “Formation of Nanogrooves with Sub-5 nm Periodicity Using Local Silicification at the Interspace between a Si Substrate and Lyotropic Liquid Crystals” <i>ACS Nano</i> , <b>11</b> , 5160-5166 (2017)
論文	H. Miyata, Y. Fukushima, Y. Kanno, S. Hayase, S. Hara, M. Watanabe, S. Kitamura, M. Takahashi, K. Kuroda “Mesoporous TiO <sub>2</sub> films with regularly aligned slit-like nanovoids” <i>J. Mater. Chem. C</i> , <b>3</b> , 3869-3875 (2015)
○論文	S. Hara, H. Miyata, M. Takahashi, A. Shimojima, K. Kuroda “Si Substrate as a SiO <sub>2</sub> Source for the Preparation of Mesoporous SiO <sub>2</sub> –TiO <sub>2</sub> Thin Films” <i>Chem. Lett.</i> , <b>44</b> , 372-374 (2015)
総説	原 慎太郎、下嶋 敦、黒田 一幸 “メソ多孔体薄膜研究の最近の展開” <i>工業材料</i> , <b>3</b> , 54-57 (2017)
講演	廣田 佳弥, 原 慎太郎, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸 “粒子表面での液晶配向を利用した Si 基板上への同心円状シリカナノ溝構造形成” 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, P7-116, タワーホール船堀, 東京 (2017/10)
講演	向井優李, 原 慎太郎, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸 “アルコキシ基数の異なる有機架橋シランを用いたメソ構造体薄膜の合成” 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 2U04, 神戸大学, 兵庫 (2017/9)
講演	廣田 佳弥, 武藤 至, 原 慎太郎, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸 “Si 基板上への同心円状シリカナノ溝形構造形成” 日本セラミックス協会 2017 年年会, 3K01, 日本大学, 東京 (2017/3)

## 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	原 慎太郎, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸 “リオトロピック液晶を用いたシリコン基板上へのシリカナノ溝構造の作製” 日本ゾルゲル学会第 14 回討論会, 44, 早稲田大学, 東京 (2016/8)
講演	向井 優李, 原 慎太郎, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸 “柔軟性を有する有機シロキサン系メソ構造体薄膜の作製” 日本ゾルゲル学会第 14 回討論会, 45, 早稲田大学, 東京 (2016/8)
講演	S. Hara, M. Kobayashi, 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, 4D1-01, Doshisha University, Kyoto (2016/3)
講演	武藤至, 原慎太郎, 黒田義之, 下嶋敦, 和田宏明, 黒田一幸 “マクロポーラスポリマー薄膜を鋳型とした 扁平なセラミックス微粒子の調製” 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 1J08, 富山大学, 富山 (2015/9)
講演	原 慎太郎, 宮田 浩克, 下嶋 敦, 黒田 一幸 “Si 基板を SiO <sub>2</sub> 源とするメソポーラス SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 薄膜の作製” 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2A18, 京都テルサ, 京都 (2015/1)
講演	原 慎太郎, 宮田 浩克, 下嶋 敦, 黒田 一幸 “Si 基板を SiO <sub>2</sub> 源とする一軸配向性メソポーラス SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 薄膜の作製” 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, P3-101, タワーホール船堀, 東京 (2014/10)