

## 論文の内容の要旨

論文題目 Self-Assembled Mesoporous Thin Film Materials: Synthesis, Micropatterning, and Photo-Electronic Applications

(自己組織化メソポーラス薄膜材料：合成、パターニング、光電応用)

氏名 呉 嘉文

“ナノテクノロジー”が新たな産業革命を引き起こす科学技術として大きな注目を浴びている。一般的に「分子の構造と機能を制御する技術」と定義されるナノテクノロジーは、ボトムアップとトップダウンの2つの方法が存在し、現在、IT、バイオ、環境、材料など様々な研究分野で使われている。ボトムアップアプローチの中では、「自己組織化」が最も注目されている手法の一つである。「自己組織化」の一例として、1992年 Nature 誌に発表された自己組織化特性をもつ両親媒性有機分子を鋳型としたシリカ多孔質材料 (M41S シリーズ) の合成研究が挙げられる。この方法による合成条件を制御することにより、メソスケール (穴のサイズは 2~50 nm) の多様な規則メソポーラス (メソ孔) 構造を有する多孔質材料を合成することが可能である。これらのメソポーラス構造材料は、大きな表面積、均一な径の細孔を持つため触媒や吸着剤としての応用が期待される。また、1998年 Stucky グループにより、トップダウンアプローチのリソグラフィを用いてメソポーラス構造材料をパターニングすることが Science 誌に発表された。この方法により、ナノスケールのメソポーラス構造材料をマイクロやミリメートルのスケールにパターニングや配列することが可能である。この階層的なメソポーラス材料は光・電子デバイスやセンサーなどの新たな応用が期待される。

1992年のメソポーラス材料合成の発表以来、様々なメソポーラス材料の合成方法、特性評価、応用などについての様々な研究が進められている。しかし、構造相転移に関する研究、結晶性遷移金属メソポーラス材料の合成、あるいは新しいパターニング形成技術の開発などまだ多くの課題が残っており、応用面においても、触媒や吸着剤以外の新規光・電子デバイスの作製と評価などに関する報告例がまた少ない。メソポーラス材料の構造・形態制御および新規光電応用のためには、合成メカニズムの究明や新たなプロセスの開発が不可欠である。そこで本研究では、自己組織化とリソグラフィの2つの代表的なボトムアップとトップダウンナノテクノロジーを用いた新規メソポーラス薄膜材料の開発とその光電応用について着目した。具体的には、メソポーラス材料の合成については以下の3点である。(1) 独自に開発した水蒸気中加熱エージング過程で起こる新しいメソ構造相転移を用いた高配向メソポーラス薄膜の合成。(2) 垂直孔を有する結晶性チタニアメソポーラス薄膜の合成。(3) 精密パターニングが可能な新規パターニング方法の開発。一方、応用に関しては、これらのメソポーラス薄膜に色素を導入し、導波路および色素増感太陽電池への応用に向けた光・電子特性の評価を行った。

第1章では、本研究の研究背景及び目的を詳細に記述した。

第2章では、独自に開発した水蒸気中加熱エージング過程で、シリカ薄膜のメソ構造がラメラから六方に相転移する現象を発見した。この手法を用いた、高配向六方メソポーラスシリカ薄膜および30%チタニア添加シリカメソポーラス薄膜の合成結果について報告した。メソポーラス材料の構造相転移についての報告は、従来粉末材料のみであった。メソポーラス粉末試料は水熱反応により構造相転移が起こることは知られていたが、薄膜では熱水中に入れると薄膜が基板から剥離しやすく、薄膜での構造相転移についての報告はなされていなかった。そこで、我々は熱水に浸すのではなく、水蒸気による熱処理を行うことを試みた。まず、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) とトリブロックコポリマーP123 を用い、室温でラメラ構造シリカ薄膜を合成し、その後、水蒸気中エージング処理すると、その過程でラメラ構造が六方構造に転移することを見出した。構造相転移を経たシリカ薄膜は極めて高配向の六方メソ孔構造と均一な細孔 (8 nm) を持ち、高い透明性と高い熱安定性を示すことが確認された。メカニズムに関しては、水蒸気中エージング時にメソ構造表面の Si-OH と H<sub>2</sub>O の反応が相転移を引き起こし、熱は六方メソ孔構造の安定性を与えると提案した。さらに、この手法を用い 30 mol%まで任意の量のチタニア (アナターゼ) 微結晶を含有し、かつ熱安定性に優れたチタニア添加メソポーラスシリカ薄膜の作製にも成功した。

第3章では、結晶化チタニアメソ孔薄膜の合成と構造特性評価を行った。チタニアは光触媒や光電池などの応用が期待されている。しかし、従来チタニアメソポーラス材料の作製に関しては合成時の加水分解や縮重合反応などの制御が困難であり、熱安定性が低く、結晶化などによるメソ孔構造の崩壊がしばしば起こることから、合成の成功例は少なかった。そこで、本研究では強酸性環境でチタンテトライソプロポキシド (TTIP) と P123 の先駆体溶液を作製し、成膜後に-20度の低温でエージングすることにより TTIP の加水分解を制御した。得られたチタニアメソポーラス薄膜は3次元立方メソ孔構造を持ち、大きな比表面積 (100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) と均一な細孔径 (4 nm) を有することが確認された。また、300°C、4時間の焼成後、メソ孔構造を保ったままアナターゼ微結晶の生成も確認された。さらに高温 (400°C) で焼成すると、3次元立方構造からチタニアアナターゼ柱に構造転移することを見出した。このチタニアアナターゼ柱が形成されると共に3次元立方ポアは垂直なチャンネルに変わった。得られた垂直な配向メソ孔を有する結晶性チタニア薄膜は触媒や浄化能力の向上や新規光電応用などに期待される。

第4章では、電子線リソグラフィを用い、新たなメソポーラス薄膜材料のパターニング法を開発した。近年、材料の小型化やインテグレーションのために、Si 半導体技術を用いたパターニング研究が活発に行われている。メソポーラス材料のパターニングについても、ナノスケールからマイクロやミリメートルのスケールまで規則的に配列され、階層的なメソポーラス材料の合成が注目されている。しかし、従来のパターニング方法ではそのプロセスや用いる光感光材料に関する制限するなど様々な問題点があっ

た。そこで、本研究ではより簡単で精密、かつ多様な物質に適用できるプロセスの開発を目指した。具体的には、レジスト膜をコートした Si 基板に電子線リソグラフィを用い、円孔が四角格子状に配列されたパターンを得た（レジストモールド）。次いで、作製したレジストモールドにメソ構造前駆体溶液をキャストした後、乾燥、研磨、レジスト除去、焼成することにより、パターンニングしたメソポーラス薄膜を得た。パターンニングされたメソポーラス薄膜は、新しい光・電子デバイスやセンサーなどへの応用が期待される。

第5章では、本研究で合成したメソポーラスシリカおよびチタニア薄膜を用い、その光・電子応用に関する研究として、導波路と色素増感太陽電池の2つの応用特性評価についての結果を報告した。導波路作製では、規則的なメソ孔構造を利用し、色素をより高分散に添加したリッジ型メソ孔構造シリカ導波路の作製を行った。次いで、そのメソ構造シリカ導波路の光学特性とメソ構造の関係を調査した。まず、1次元ラメラ、2次元六方、3次元立方メソ孔構造の3種類の色素添加メソ孔構造シリカ導波路を作製した。その上部から、波長 532 nm のレーザー光を照射すると一定の光照射強度（しきい値）以上でリッジの端面から 579 nm の強い発光が観測された。また、そのしきい値はメソ孔構造に依存し、ラメラ<六方<立方の順に小さくなることを見出した。ポーラス TiO<sub>2</sub> の色素増感太陽電池は、従来コロイド状の粒子から形成され、構造の配向や均一な細孔径を持つ材料の作製が困難であった。そこで、本研究では自己組織化 P123 高分子を用いて均一な細孔を有するチタニア薄膜を導電性基板上に直接合成し、その色素増感太陽電池の光電特性に及ぼす焼成温度の影響について調べた。その結果、チタニアメソポーラス薄膜の結晶性が色素増感太陽電池の短絡電流密度、開放電圧及び光電変換効率に強い影響を及ぼすことが観測された。しかし、作製した膜の厚さが薄いため光電変換効率が従来方法より低く、より厚い結晶性チタニア膜の作製が必要であることが分かった。

以上述べたように、本研究では、自己組織化メソポーラスシリカおよびチタニア薄膜材料の新規合成法とパターンニング法の開発、さらに応用特性の評価を行った。この研究成果により、メソポーラス薄膜材料の光・電子デバイスへの新しい応用展開がもたらされることが期待される。