

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 呉 嘉文

1992年に、自己組織化特性をもつ両親媒性有機分子を鋳型としてメソサイズ（2～50 nm）の規則孔構造を有するシリカ(SiO₂)多孔質材料の合成が報告されて以来、その大きな比表面積と規則孔構造の持つ特異な機能を用いた触媒担体、吸着材、フィルター、等への応用が期待され、メソポーラス材料の合成と応用に関する非常に多くの研究がなされてきた。メソポーラス材料に関する研究は、従来その多くが合成の容易な非晶質絶縁体のシリカを主成分としたものであったが、近年、光・電子デバイスやセンサーなどへの応用に向けた新機能メソポーラス材料の開発を目指して、物質自体が多様な機能を持つ遷移金属酸化物から成るメソポーラス材料の合成やリソグラフィを用いたパターンニングなどに関する研究が進められている。しかしながら、明確なメソ孔構造を持つ結晶性遷移金属メソポーラス薄膜材料の合成やそのサブミクロンサイズのパターンニング形成に関する報告例はまだ少なく、メソポーラス材料技術の新展開をもたらすこれらの技術の早急な確立が望まれている。本論文は、薄膜材料において新しく見出したメソ構造相転移現象とリソグラフィパターンニング技術を用い、光電デバイス応用を目指した新規メソポーラス薄膜材料の開発に関する基礎研究を纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は序論である。自己組織化特性を持つ有機化合物を鋳型（テンプレート）として用いるメソポーラス材料の基本的な合成法、自己組織テンプレート合成法におけるメソ孔構造の形成機構、およびメソ孔構造の評価法について述べた後、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、薄膜材料において新たに見出したラメラ→六方メソ構造相転移現象を用いた高配向六方メソポーラスシリカおよびシリカ/チタニア(TiO₂)薄膜の作製について述べている。具体的には、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）とポリエチレンオキシド鎖とポリプロピレンオキシド鎖からなる両親媒性のABA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た後、水蒸気中加熱エージング（室温→150℃）処理を行うと、ラメラ構造が六方構造に転移することを見出すと同時に、この構造相転移を経たシリカ薄膜は極めて配向性の高い六方メソ孔構造と均一な細孔（8 nm）を持ち、且つ高い透明性と熱安定性を示すことを確認している。また、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ている。さらに、このメソ構造の転移機構に関して、水蒸気中エージング過程でのメソ構造表面のSi-OHとH₂Oの反応が重要な役割を演じているとするモデルを提案している。

第3章では、ナノ結晶メソポーラスチタニア薄膜の合成とそのメソ孔構造の評価に

ついて述べている。チタニアは優れた光化学機能を有することから、光触媒や光電池などの応用を目指したチタニアメソポーラス薄膜材料の開発が期待されているが、メソ孔構造の崩壊に繋がる結晶化や粒成長が容易に起こり、現在でもその合成成功例は少ない。本研究では、チタンテトライソプロポキシドと P123 から強酸性の前駆体溶液を作製し、成膜後に -20°C の低温でエージングすることにより 3次元立方メソ孔構造を持つチタニアメソポーラス薄膜の合成に成功している。この薄膜は、大きな比表面積 ($100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) と均一な細孔径(4 nm)を有し、 300°C での焼成により、メソ孔構造を保ったままアナターゼ微結晶を生成させることが可能であることを確認している。また、 400°C での焼成により、基板面に垂直なメソチャンネル構造を持つチタニアメソポーラス薄膜の作製にも成功しており、新規光電デバイス開発の可能性について言及している。

第4章は、電子線リソグラフィを用いたメソポーラス薄膜材料の新しいパターンニング技術の開発について検討している。具体的には、電子線リソグラフィにより Si 基板上にサブミクロンサイズの円孔やラインから成るレジストパターンを形成し、そのレジストモールドにシリカおよびチタニア前駆体溶液をキャストした後、レジスト除去、焼成することにより、モールドの型を忠実に転写したシリカおよびチタニアパターン薄膜を得ている。作製されたピラーやラインは明確なメソ孔構造を有していることを、透過型および走査型電子顕微鏡により確認しており、このようなメソポーラスパターン薄膜材料の新しい光・電子デバイスやセンサーなどへの応用について述べている。

第5章では、メソポーラスシリカおよびチタニア薄膜の光・電子デバイス応用に関する基礎研究として、導波路と色素増感太陽電池への応用に関する検討を行っている。導波路については、色素を添加したラメラ、六方、立方メソ孔構造を持つ3種のリッジ型シリカ導波路の作製を行い、上部からのレーザー光(波長 532 nm)照射によりリッジ端面から強い発光(579 nm)を観測している。また、そのしきい値はメソ孔構造に依存し、ラメラ<六方<立方の順に大きくなることを見出している。一方、太陽電池については、色素を添加したメソポーラスチタニア薄膜(厚さ=200 nm)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の評価から、電池の短絡電流密度、開放電圧及び光電変換効率はチタニア薄膜の結晶性に強く依存していることを確認し、また、光電変換効率の向上には膜厚のさらなる増大が必要であることを明らかにしている。

第6章は、本論文の総括である。

以上のように、本論文は、メソ構造相転移現象とリソグラフィパターンニング技術の併用による新しい光・電子デバイス機能を有するメソポーラス薄膜材料の作製法を提案しており、メソポーラス薄膜材料における合成とデバイス応用研究の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。