

## 論文の内容の要旨

論文題目     Development of Organic/Inorganic Hybrid Thin Films and  
                  Control of Their Nanostructures  
(有機／無機複合薄膜の構築とそのナノ構造制御)

氏 名     梶 山   智 司

有機無機複合体を作製する一つのアプローチとして、有機分子基板上に無機結晶を成長させる手法が挙げられる。生体内の硬組織は、有機高分子基板上における無機成分の結晶成長が緻密に制御されることで形成している。こうして形成した緻密な構造を有する有機無機複合体は、その構造に由来して機械的特性や光学的特性など硬組織として求められる機能を有している。このような、生体の硬組織形成過程にならい、水溶液プロセス、温和な条件下、有機高分子を用いた無機結晶成長制御が報告されてきた。水溶性のテンプレートと不溶性のテンプレートを用いて、無機の結晶成長を自在に制御し、有機無機複合構造材料を作製することは材料化学者の目指すところであり、盛んに研究が行われている。水溶液系プロセスで有機無機複合体の作製を行う場合、溶液中での結晶核形成および結晶成長を制御する必要がある。

そこで、本研究では、様々な無機化合物に広く応用可能な結晶成長プロセスを開発し、それらを用いて有機無機複合体薄膜の作製およびその構造制御を目指した。本研究では、アモルファス炭酸カルシウムに着目した。アモルファス炭酸カルシウムは通常は熱力学的に不安定であり、水溶液中で結晶へと転移することが知られている。そこで、まず有機高分子を用いて、より安定なアルファス炭酸カルシウムの作製を目指し、さらに、それらが分散した水溶液中に有機高分子薄膜を浸漬して、有機高分子／炭酸カルシウム複合体薄膜の作製とそのナノ構造の制御について報告している。また、この手法を他の無機結晶にも適用することで、様々な有機無機複合体薄膜の作製とそのナノ構造制御を行ったことを報告している。

第一章では、本論文における目的と戦略について述べている。さらには、そうした研究の戦略の意義について、これまでの結晶成長制御の研究の背景の概説と合わせて述べている。

第二章では、酸性水溶性高分子と炭酸カルシウムを複合化することにより、室温大気圧

下で安定なバルク状および薄膜状の有機高分子／アモルファス炭酸カルシウムの作成について述べている。カルボキシル基を有するポリアクリル酸を用いることにより、カルボキシル基とカルシウムイオンとの相互作用により、炭酸カルシウムの結晶化を阻害して安定なアモルファス炭酸カルシウムが形成することを明らかにしている。形成したアモルファス炭酸カルシウムの室温大気圧下における安定性、熱的安定性について検討している。また、作成した有機高分子／アモルファス炭酸カルシウム複合体に水溶性の色素、疎水性の色素を導入することで、複合体の機能化を検討している。これらの結果から、有機高分子によりアモルファス状態が安定化することが可能であり、さらにそうした複合体のさらなる機能化が可能であるという結論を導いている。

第三章では、第二章で作成した有機高分子／アモルファス炭酸カルシウム複合体の分散溶液に、不溶性の有機高分子マトリクスを浸漬することによる有機高分子／炭酸カルシウム複合体薄膜の作製を述べている。得られた炭酸カルシウムの形状および構造について、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線回折装置などを用いて解析を行った結果について述べている。また、反応時間を変化させて形成した薄膜の観察を行い、有機高分子マトリクス中での薄膜形成機構について考察を行っている。

また、水溶液中に存在するアモルファス炭酸カルシウムの結晶化挙動についても考察を行っている。アモルファス炭酸カルシウムの形成を誘起する有機高分子の濃度および反応溶液内での攪拌時間が与える影響について検討を行い、その結果を述べている。有機高分子によってその形成を誘起されたアモルファス炭酸カルシウムは、溶液内で徐々に結晶化していくことを明らかにしている。

第四章、第五章では、一般的にアモルファス状態が知られている炭酸カルシウム以外の無期結晶である、炭酸ストロンチウムおよびリン酸カルシウムについて、第三章で用いた複合体薄膜作成手法を用いた、有機高分子複合体薄膜とそのナノ構造制御について述べている。

第四章では、有機高分子／炭酸ストロンチウム複合体薄膜の作製とそのナノ構造制御について述べている。高濃度の酸性水溶性高分子存在下においては、炭酸カルシウム同様、炭酸ストロンチウムの結晶化が溶液内では阻害され、有機高分子マトリクス上で自発的に薄膜結晶が形成することを明らかにしている。また、用いる水溶性高分子、および有機高分子マトリクスの化学構造が、形成する薄膜の形状、構造および配向に与える影響について検討を行っている。これらの検討の結果から、有機高分子の構造を変化させることで、有機高分子／炭酸ストロンチウム薄膜の様々な構造および配向制御が可能であると結論づけている。

また、炭酸カルシウム同様、水溶液中での結晶化挙動について、有機高分子濃度および

反応時間が得られる炭酸ストロンチウムの形状および構造にどのように影響を与えるかについて、走査型電子顕微鏡または赤外分光法を用いて検討を行っている。これらの結果から、炭酸ストロンチウムにおいても有機高分子によりその結晶化が一時的に阻害され、溶液内で徐々に結晶化が進行していくという結論を導いている。

第五章では、リン酸カルシウムの薄膜化およびその構造制御について述べている。有機高分子存在下において、カルシウムイオン溶液とリン酸溶液を混合した水溶液に有機高分子マトリクスを浸漬することで、マトリクス上にリン酸カルシウム薄膜が形成することを明らかにしている。溶液内の有機高分子濃度、pH、マトリクスの構造がリン酸カルシウムの薄膜形成に与える影響について検討を行っている。

得られたリン酸カルシウム薄膜を温水に浸漬することによって、有機高分子/ヒドロキシアパタイト複合体薄膜の作製が可能であることを明らかにしている。前駆体となるリン酸カルシウム薄膜および得られたヒドロキシアパタイト薄膜の構造について偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線回折装置を用いて解析を行い、前駆体となる薄膜の構造を反映したヒドロキシアパタイト薄膜が形成することを報告している。これらの結果から、温和な条件下でリン酸カルシウム薄膜の結晶成長制御を行うことは、様々な生体材料への応用が期待されるヒドロキシアパタイト薄膜の構造制御につながるという結論を導いている。

第六章、第七章では、遷移金属化合物の結晶成長制御について報告している。

第六章では、コバルト化合物、マンガン化合物についてアンモニア蒸気の拡散を用いた結晶成長手法と結晶成長制御について述べている。コバルト化合物の結晶成長制御においては、アンモニアの拡散を用いることにより、温和な条件下で準安定なアルファ型の水酸化コバルトの形成を誘起できることを明らかにしている。また、有機高分子マトリクス上に水酸化コバルトの結晶成長制御を行うことによって、その配向が制御可能であることを述べている。

マンガン化合物もアンモニア蒸気の拡散を用いることにより、結晶成長制御が可能であることを述べている。得られた結晶について、透過型電子顕微鏡、電子線回折測定を用いることにより、構造と形状の解析を行い、その形成過程について考察を行っている。

これらの結果から、アンモニア蒸気の拡散を用いる手法は、遷移金属化合物の結晶成長制御について、有用であると結論づけている。

第七章では、有機高分子を溶解させたコバルト溶液にアルカリ溶液を混合することによる結晶成長制御と、有機高分子マトリクスを用いたそれらの薄膜形成について述べている。層状化合物である水酸化コバルトの層内に有機分子が配位している、有機/無機複合体結

晶の薄膜化についても報告している。走査型電子顕微鏡観察、X線回折測定により、有機／無機複合体結晶薄膜の配向制御が可能であることを明らかにしている。

以上のように、様々な無機結晶について、温和な条件下における有機／無機複合薄膜の構築とそのナノ構造制御について述べている。この研究は、様々な無機化合物の結晶成長についての考察に対する知見を与えるものであり、低エネルギー消費プロセスにおける機能性有機／無機複合材料の開発につながることを期待される。