

交互吸着法を用いた
新規自己組織化膜に関する研究とその応用

2017年7月

柘植 洋祐

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	柘植 洋祐
主 論 文 題 目： 交互吸着法を用いた新規自己組織化膜に関する研究とその応用				
(内容の要旨) 現在、薄膜技術は多くの先端技術を支える重要な技術であり、その応用はあらゆる分野に及んでいる。薄膜作製法として大掛かりな装置が必要なドライプロセスが今後も主流となるが、微細加工サイズが限界にきており、技術革新が必要になっている。そこで、ウェットプロセスである自己組織化法との融合が産業の製造方法に大きなパラダイムシフトを与えるとして、今後の研究の動向が期待されている。また、自己組織化法は複数の技術や材料を複合化できるため、科学的にも産業的にも利用価値が高い。そこで、本研究はその自己組織化法の一つである交互吸着法を用いて作製した新規自己組織化膜の特性を明らかにし、その膜の特徴を生かして機能性材料、特にガスセンサ、防汚コーティング、太陽電池を高機能化することを目的とした。 第1章では、本研究の背景と目的について、第2章では本研究で用いた薄膜作製法を中心に薄膜技術の概要について述べた。 第3章では、交互吸着法を用いて作製した新規自己組織化膜の特性について記述した。高アルカリ条件下で作製した未解離のアミノ基を多く有するこの高分子電解質膜は金属イオンと錯体を形成し、更に積層数が増すと金属イオンとアミノ基の配位結合に伴う反応誘起型相分離によって多孔質化する。この新たな手法を用いると、金属イオンの濃度と種類によって細孔径を制御できる。 第4章では、その新規自己組織化膜に固定化された準安定な金属イオンがより安定な物質と反応することを利用した水晶振動子ガス検出器について記述した。非常に低濃度（20ppb）からメチルメルカプタンに対して線形的に応答し、その他の悪臭ガス（アミン類、芳香族炭化水素、アルコール）には応答しないことを見出し、高感度かつ高選択性であるガス検出器を開発することができた。 第5章では、金属イオンと Si-H 基の酸化還元反応により潤滑油を電解質高分子膜に固定化した防汚コーティング（SLIC 膜）について新規構築した。SLIC 膜はエタノールを含浸したコットンで表面を摩耗しても潤滑液保持でき、有機溶剤で洗浄しても滑液性能を維持した。更に表面張力の低い液体（熱水やエタノール等）に対しても低い転落角を示し、付着防止効果が高いことを見出した。 第6章では、本研究で作製した多孔質膜を鋳型に用いて、色素増感太陽電池の多孔質 TiO ₂ 膜を作製した結果を示した。厚膜化・多孔質化により電極の表面積が増加し、従来の多孔質高分子電解質膜を鋳型として用いた場合よりも変換効率を向上させることができた。 第7章では、交互吸着膜を buffer 層として用いた超親水性膜について記述した。この buffer 層によって化学溶液析出法で作製した TiO ₂ 膜の基板との密着性が改善し、耐溶剤性を付与することができた。本研究で作製した TiO ₂ 膜は光触媒反応により超親水・撥水パターンニング膜も作製できる。 第8章では本研究を総括し、これらの機能性材料の今後の展望について述べた。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number	SURNAME, Given name TSUGE, Yosuke
Title Study on Novel Self-assembled Film Prepared via Layer-by-layer Technique and Application to Functional Device		
Abstract <p>Recently, the thin-film technology is being used for more advanced applications in various industrial fields. The top-down technology (dry process), which has the disadvantages of relatively high power consumption and high cost as well as large equipment size, is expected to become mainstream in the future. However, technological innovation is required for the realization of more simple and eco-friendly process. Therefore, the fusion of self-organization (bottom-up technology) using a wet process would result in a significant paradigm shift for the industrial manufacturing methods, and future studies are expected to focus on such a fusion. This study demonstrated the fabrication and characteristics of a novel self-assembled film fabricated by the layer-by-layer (LbL) method, which is a self-organization technique, and applied the film to develop materials with superior functionalities (e.g., for use in sensors, antifouling coatings, and solar cells) than those reported in previous studies.</p> <p>Chapter 1 describes the background and objective of this work, and Chapter 2 outlines thin-film technologies, focusing on the self-organization method used in the present study.</p> <p>In Chapter 3, we describe a novel method for the simple and eco-friendly fabrication of dense and porous polyelectrolyte films with incorporated metal ions that form coordinative bonds with amino groups. This porous transition resulted from a reaction-induced phase separation that was caused by the formation of this coordinative bonds. This method enables control of the pore size in the nanoscale (54 nm) to microscale (1.63 μm) range.</p> <p>In Chapter 4, the application of the polyelectrolyte film containing metastable silver ions in a quartz crystal microbalance (QCM) gas detector is discussed. The QCM detector with silver ions responded to a very low CH_3SH gas concentration (20 ppb) but did not respond to amines, aromatic compounds, and other compounds. The response speed increased with increasing CH_3SH concentrations. The highly sensitive and selective response is promoted by a ligand substitution reaction.</p> <p>Chapter 5 describes a slippery liquid-immobilized coating (SLIC) film with high chemical and physical durability. The SLIC film was obtained via an oxidation-reduction reaction between Si-H and silver ions, followed by dehydration and the condensation of Si-OH on the outside or bonding of Si-H with $-\text{NH}_2$ in the middle of the dense polyelectrolyte film with silver ions. In an abrasion test against cotton impregnated with ethanol and ultrasonication in acetone, the SLIC film maintains its slipperiness. Moreover, the SLIC film has a high degree of slipperiness over various liquids (hot water, ethanol, oleic acid, etc.)</p> <p>In chapter 6, the porous TiO_2 electrode of a dye-sensitized solar cell fabricated by using the porous polyelectrolyte film as a replica of the electrode is discussed. The photocurrent-voltage characteristics were superior to those realized in our previous work due to the increase in the surface area and stronger necking between the TiO_2 films.</p> <p>In Chapter 7, a transparent and super-hydrophobic/hydrophilic TiO_2 film with high adhesion prepared by combining the LbL process with the liquid-phase deposition method and using TiO_2 photocatalyst is described.</p> <p>Finally, Chapter 8 summarizes these results and describes future prospects.</p>		