

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

学位論文 博士（工学）

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

慶應義塾大学大学院理工学研究科

柘植 洋祐

目次

第1章 序論	1
1.1. 背景	
1.2. 本研究の目的	
1.3. 略称の表記方法について	
第2章 薄膜作製技術	6
2.1. コーティング技術の現状及び今後の展望	
2.2. 交互吸着法の原理	
2.3. 化学溶液析出法の原理	
参考文献	
第3章 金属イオン担持電解質高分子膜のナノ構造制御	34
3.1. 実験方法	
3.2. 電解質高分子膜の厚膜化と多孔質化	
3.3. 金属イオンによる多孔質化の要因究明	
3.4. 電解質高分子膜のナノ構造制御	
3.5. まとめ	
参考文献	
第4章 銀イオン担持高分子電解質膜の CH ₃ SH ガス検出器への応用	54
4.1. 実験方法	
4.2. 水晶振動子上に製膜した電解質高分子膜の評価	
4.3. 電解質高分子膜の構造とガス応答の関係	
4.4. ガス応答に対する金属元素の化学状態の影響	
4.5. まとめ	
参考文献	

第 5 章 潤滑油を固定化した電解質高分子膜の滑液膜への応用	73
5.1. 実験方法	
5.2. 潤滑油を固定化した電解質高分子膜 (SLIC 膜) の物性評価	
5.3. SLIC 膜の滑り性評価	
5.4. SLIC 膜の耐熱性・耐薬品性評価	
5.5. まとめ	
参考文献	
第 6 章 多孔質電解質高分子膜を鋳型として用いた多孔質 TiO ₂ 膜の色素増太陽電池への応用	92
6.1. 実験方法	
6.2. 多孔質 TiO ₂ 膜の構造と結晶性	
6.3. 多孔質 TiO ₂ 膜を用いた色素増太陽電池の光電変換特性	
6.4. まとめ	
参考文献	
第 7 章 交互吸着膜を buffer 層とした TiO ₂ 膜の超親水膜への応用	112
7.1. 実験方法	
7.2. 交互吸着膜による TiO ₂ 膜の密着性の改善	
7.3. TiO ₂ 膜の微細凹凸構造制御	
7.4. 密着性・耐溶媒性に優れた超親水膜への応用	
7.5. まとめ	
参考文献	
第 8 章 結論	145
本研究にかかわる論文及び発表	148
謝辞	151

目次

Fig. 1.1. Overview of this Study.	3
Fig. 2.1. Layer-by-layer self-assembly technique of polyelectrolytes.	11
Fig. 2.2. Illustration of polyelectrolyte structure due to a difference in the charge density.	12
Fig. 2.3. Chemical structure of polyelectrolytes used in this study.	13
Fig. 2.4. Estimated degree of ionization of PAH and PAA in aqueous solution as a function of pH.	14
Fig. 2.5. Illustration of layer-by-layer self-assembly film adsorption.	15
Fig. 2.6. Surface structure of crystal.	19
Fig. 2.7. Relationship between cluster radius and free energy.	20
Fig. 2.8. Solubility curve and state of solution.	24
Fig. 2.9. Hydrolysis reaction formula of TiF_4 in solution to produce TiO_2 .	27
Fig. 2.10. Illustration of liquid phase deposition technique.	28
Fig. 3.1. Relationship between film thickness of 15 bilayers and pH of the polyelectrolyte solution: (a) film thickness as a function of PAH and PAA solution pH and (b) film thickness of $(\text{PAH}/\text{PAA})_{15}$ films fabricated with the pH of the PAA solution set at 9.0 and a varying PAH solution pH.	37
Fig. 3.2. Frequency shift against bilayer number for QCM measurements performed in PAH and PAA solution at 25°C , and relative proportions of PAH and PAA in the polyelectrolyte film.	38
Fig. 3.3. FE-SEM surface and cross-sectional images of $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ film immersed in the 1 mM silver acetate aqueous solutions (a) before immersion and (b) after immersion.	39
Fig. 3.4. Photograph of wet $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films on glass substrate and it in solution and laser microscope images of wet $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films before and after immersion in 1 mM Ag^+ solution.	39
Fig. 3.5. FE-SEM surface images of $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_n$ film ($n=3,6,9,12,15$) immersed in the 1 mM silver acetate aqueous solutions (a) before immersion and (b) after immersion.	40
Fig. 3.6. Schematic diagram of polyelectrolyte multilayer films prepared by LbL method.	41

Fig. 3.7. FE-SEM cross-sectional image of (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film immersed in several metal ion aqueous solutions (a) before immersion, (b) 1 mM (CH ₃ COO) ₂ Cu, (c) 1 mM CuSO ₄ , (d) 1 mM CH ₃ COOAg, and (e) 1 mM (CH ₃ COO) ₂ Zn.	43
Fig. 3.8. XPS spectra in the silver (3d _{5/2} , 3d _{3/2}) and copper (2p _{3/2}) binding energy ranges for (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film immersed in metal ion aqueous solutions (a) 1 mM CH ₃ COOAg and (b) 1 mM (CH ₃ COO) ₂ Cu.	44
Fig. 3.9. FT-IR spectra of (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film immersed in metal ion aqueous solutions (a) 1 mM CH ₃ COOAg and (b) 1 mM (CH ₃ COO) ₂ Cu.	45
Fig. 3.10. Cross-sectional FE-SEM images of porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films immersed in 1, 4, and 10 mM copper or silver acetate solutions.	46
Fig. 3.11. Schematic representation of the deduced formation process for the porous polyelectrolyte films through a reaction-induced phase separation.	47
Fig. 3.12. FT-IR spectra for (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film immersed in 1, 4, and 10 mM metal ion aqueous solutions (a) CH ₃ COOAg and (b) (CH ₃ COO) ₂ Cu.	48
Fig. 3.13. FE-SEM surface images of (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film immersed in the 1 mM silver and copper acetate aqueous solutions: before immersion and after immersion in water adjusted to pH 3.0, 7.0, and 11.0, respectively.	49
Fig. 4.1. Diagrammatic illustration of QCM sensor.	55
Fig. 4.2. FE-SEM surface and cross-sectional images of (a) (PAH11.5/PAA9.0) ₃ , (b) (PAH11.5/PAA9.0) ₉ , and (c) (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films on QCM quartz crystals after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.	57
Fig. 4.3. XPS spectra in the silver (3d _{5/2} , 3d _{3/2}) and copper (2p _{3/2}) binding energy ranges for (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films on QCM quartz crystals immersed in (a) 1 mM CH ₃ COOAg and (b) 1 mM (CH ₃ COO) ₂ Cu.	58
Fig. 4.4. Responses of QCM quartz crystals with (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films to 20 ppb of CH ₃ SH: before immersion and after immersion in 1 mM silver or copper acetate aqueous solutions.	59
Fig. 4.5. Relative humidity during the measurement and the response of QCM coated with a (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film with silver ions exposed to 20 ppb of methylmercaptan gas.	60
Fig. 4.6. XPS spectra in the silver (3d _{5/2} , 3d _{3/2}) and sulfur (2p _{3/2}) binding energy ranges for a (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ film with silver ions exposed to 1 ppm of CH ₃ SH gas.	60

Fig. 4.7. FE-SEM surface and cross-sectional images of (a) (PAH11.5/PAA9.0) ₃ , (b) (PAH11.5/PAA9.0) ₉ , and (c) (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films on QCM quartz crystals after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.	61
Fig. 4.8. a) In-situ frequency shifts against bilayer number for QCM measurements performed in PAH and PAA solution at 25 °C, and b) water contact angles measured from films containing a different number of adsorbed PAH/PAA layers.	62
Fig. 4.9. Frequency shift of (PAH11.5/PAA9.0) _n films (<i>n</i> = 3, 9, or 15 bilayers) in QCM measurements and the respective amounts of silver ions in the films.	62
Fig. 4.10. Responses of QCM quartz crystals with (PAH11.5/PAA9.0) ₃ , (PAH11.5/PAA9.0) ₉ , and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films with Ag ⁺ on exposure to 20 ppb of CH ₃ SH at 2000 s as a function of film mass.	63
Fig. 4.11. Relationship between the relative humidity and the QCM frequency shift for (PAH11.5/PAA9.0) _n films (<i>n</i> = 3, 9, or 15 bilayers) containing silver ions.	63
Fig. 4.12. XPS spectra in the silver (3d _{5/2} , 3d _{3/2}) binding energy range for the coating-free Ag electrode QCM and silver ion container-coated QCM.	65
Fig. 4.13. Responses of coating-free Ag electrode QCM and silver ion container-coated QCM to 20 ppb of CH ₃ SH.	66
Fig. 4.14. Responses of the QCM quartz crystals coated with a PEG film or a PEG film containing silver acetate on exposure to 20 ppb of CH ₃ SH.	66
Fig. 4.15. Schematic of the response process between silver ions and CH ₃ SH.	67
Fig. 4.16. Responses of silver ion container-coated QCM on exposure to ammonia gas (3 ppm), trimethylamine (3 ppm), pyridine (4 ppm), toluene (2 ppm), ethanol (8 ppm) or methylmercaptan (20 ppb) and R-values of the silver ion container-coated QCM for these gases.	68
Fig. 4.17. Relationship between response speed and CH ₃ SH concentration for the silver ion container-coated QCM.	69
Fig. 5.1. Wetting state of water and low-surface-tension liquids on superhydrophobic surfaces.	73
Fig. 5.2. Schematics showing the fabrication of SLIPS by infusing lubricant on functionalized porous/textured solids.	74
Fig. 5.3. UV-vis transmittance spectra of SLIPS and the SLIC film and slide glass used as substrate.	77
Fig. 5.4. Hot water test of SLIPS and SLIC film.	77

Fig. 5.5. Relationship between Film thickness and bilayers of LbL films.	79
Fig. 5.6. FE-SEM surface images of (PAH11.5/PAA9.0) _n films on slide glass (n = 3, 6-9) before and after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.	79
Fig. 5.7. UV-vis transmittance spectra of the SLIC films as a function of silver acetate solution concentration and slide glass used as substrate.	79
Fig. 5.8. Water contact angles and sliding angles of SLIC films: (a) formed using LbL films with and without Ag ⁺ ions and (b) treated with various lubricants (PMHS, PDMS, and APDMS).	80
Fig.5.9. AFM 3D images and calculated RMS roughness values of the fabricated films: (a) LbL film, (b) LbL film with Ag ⁺ ions, and (c) SLIC film.	81
Fig.5.10. Analysis of LbL film, LbL film with silver ions, and SLIC film: (a) XPS spectra in the silicone (2p) and silver (3d _{5/2}) binding energy ranges and (b) absorbance spectra as measured by UV-vis absorbance spectroscopy.	82
Fig.5.11. UV-vis absorbance spectra of SLIC film and LbL film as a function of silver acetate solution concentration and slide glass used as substrate.	83
Fig.5.12. Depth profile of SLIC film formed on Si wafer as determined using GDOES.	84
Fig. 5.13. Depth profiles of the area near the surface of the SLIC film obtained using XPS in the silver (Ag3d _{5/2}), silicone (Si2p), oxygen (O1s), and nitrogen (N1s) binding energy ranges.	85
Fig. 5.14. Schematic of reactions that presumably occur on the surface of the SLIC film and within it.	87
Fig. 5.15. Water contact angles and sliding angles of SLIC films before and after being subjected to thermal and chemical endurance tests for 1 h.	87
Fig. 5.16. Contact angles and sliding angles of SLIC films with respect to various liquids.	88
Fig. 5.17. Schematic of SLIC film works presumed to slide high and low surface-tension liquids.	88
Fig. 6.1. Schematic illustration for preparation of the porous TiO ₂ films on the porous LbL replica and configuration of DSSCs.	94
Fig. 6.2. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films using for replica.	96

Fig. 6.3. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films.	97
Fig. 6.4. Thickness of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films.	97
Fig. 6.5. XRD patterns of porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films.	98
Fig. 6.6. Parameters of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films.	98
Fig. 6.7. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films using for replica.	100
Fig. 6.8. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films.	101
Fig. 6.9. Thickness of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films.	101
Fig. 6.10. XRD patterns of porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films.	102
Fig. 6.11. Parameters of the porous TiO ₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films.	102
Fig. 6.12. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films).	103
Fig. 6.13. Cell parameters of DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films).	104
Fig. 6.14. The parameters of porous TiO ₂ electrodes fabricated by using the porous (PAH7.5/PAA3.5) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ films for replica.	105
Fig. 6.15. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films).	106
Fig. 6.16. Cell parameters of DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films).	107
Fig. 6.17. The parameters of porous TiO ₂ electrodes fabricated by using the porous (PAH11.5/PAA9.0) ₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films for replica.	108

Fig. 6.18. Photocurrent-voltage characteristics of optimized DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films).	109
Fig. 6.19. Cell parameters of optimized DSSCs fabricated by using the porous TiO ₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0) _{15.5} films).	109
Fig. 7.1. FE-SEM images of the layer-by layer self-assembled films.	115
Fig. 7.2. Thickness of the layer-by layer self-assembled films.	115
Fig. 7.3. AFM 3D images of the layer-by layer self-assembled films.	116
Fig. 7.4. RMS roughness of the layer-by layer self-assembled films.	116
Fig. 7.5. UV-vis transmittance spectra of the layer-by layer self-assembled films.	117
Fig. 7.6. Relationship between ξ -potentials and pH for the layer-by layer self-assembled films.	119
Fig. 7.7. Water contact angles of the layer-by layer self-assembled films.	119
Fig. 7.8. FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the layer-by layer self-assembled films.	120
Fig. 7.9. Thickness of TiO ₂ films deposited on the layer-by layer self-assembled films.	121
Fig. 7.10. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ films deposited on the layer-by layer self-assembled films.	122
Fig. 7.11. FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at (a) 50, (b) 60 and (c) 70 °C for 24 h.	125
Fig. 7.12. Cross-sectional FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at (a) 50, (b) 60 and (c) 70 °C for 24 h.	126
Fig. 7.13. Calculated RMS roughness of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50, 60 and 70 °C for 24 h.	126
Fig. 7.14. UV-vis transmittance spectra of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50, 60 and 70 °C for 24 h.	127
Fig. 7.15. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50, 60 and 70 °C for 24 h.	128

Fig. 7.16. FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH (a) 1.68, (b) 1.8, (c) 2.0, (d) 2.2 and (e) 2.4 at 60 °C for 24 h.	129
Fig. 7.17. Cross-sectional FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH (a) 1.68, (b) 1.8, (c) 2.0, (d) 2.2 and (e) 2.4 at 60 °C for 24 h.	130
Fig. 7.18. Calculated RMS roughness of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.	131
Fig. 7.19. UV-vis transmittance spectra of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.	132
Fig. 7.20. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.	132
Fig. 7.21 FE-SEM images of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12, (f) 24 h.	133
Fig. 7.22. Thickness of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12, (f) 24 h.	134
Fig. 7.23. Calculated RMS roughness of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12, (f) 24 h.	134
Fig. 7.24. UV-vis transmittance spectra of TiO ₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12, (f) 24 h.	135
Fig. 7.25. Photograph of water droplet on super-hydrophilic film.	136
Fig. 7.26. FE-SEM images of TiO ₂ films deposited before and after STT test.	137
Fig. 7.27. FE-SEM images of super-hydrophilic films before and after calcination at 200 °C or 400 °C for 1 h.	138
Fig. 7.28. TG-DTA curves of super-hydrophilic films deposited on LBL films.	139
Fig. 7.29. FE-SEM images of super-hydrophilic films before and after immersion in various solvents	141
Fig. 7.30. Preparation and photograph of superhydrophilic and hydrophobic coating film.	142

Fig. 8.1. Future prospects of the functional materials prepared in this study. 149

表目次

Table 2.1. Fabrication methods of thin film.	7
Table 3.1. Relationship between polyelectrolyte solution pH and structure of PAH/PAA film immersed in a silver acetate aqueous solution.	40
Table 3.2. Relationship between ionic species and structure of PAH/PAA film immersed in several metal ion aqueous solutions, and schematic representation of the interaction between metal ion and amino group of polyelectrolyte.	43
Table 5.1. Water contact angles and sliding angles of SLIPS and semi-SLIC film before and after chemical and physical treatments.	76
Table 5.2. Water contact angle and sliding angle of the SLIC film prepared under various conditions.	78
Table 7.1. The film appearance of TiO ₂ films deposited on different buffer layers.	124

第1章 序論

1.1. 背景

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。どの分野においても新機能創出や制御性向上が求められており、その中で注目されている方法が自己組織化法である。自己組織化法は、(1) 高精度の nm オーダーでの加工・創製を実現する可能性を持つ点、(2) 高度かつ高額な装置を使用する必要がなく、産業化に向いている点などの利点を有するため、研究が活発化している。特許の出願件数も年々増加しており、実用化されている例として、日立化成（株）のポロキシ樹脂とアクリル樹脂のコンポジット材料がある。この材料は半導体チップを固定化する接着シートに用いられ、ポロキシ樹脂の重合反応に伴って相分離する反応誘起型相分離という自己組織化手法が用いられている。また、薄膜作製法として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、技術革新が必要となっている。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。

さらに、工業材料に求められる機能は材料自体から発現されるものだけでは限界がきており、より高度な、あるいは複数の機能を併せ持つ材料への要求が高まっている。このような背景の中でコーティングにより固体表面に高度な機能を付与する表面機能材料の研究が活発になっている。コーティング膜に発現される表面機能には、機械的・化学的・光学的・電氣的・熱的機能などがあり、具体的には高硬度、耐摩耗性、吸着性、耐薬品性、防汚性、透明性、導電性、耐熱性等を有するコーティング材料が開発されている。当研究室では、交互吸着 (layer-by-layer self-assembly, LbL) 法や化学溶液析出 (liquid phase deposition, LPD) 法、sol-gel 法、エレクトロスピンニング法などの製膜技術を用いて、センサの感応膜、防汚・防氷コーティング、太陽電池の電極、油水分離膜、透明導電膜の高機能化の研究を行っている。

LbL 法は電荷相互作用や水素結合、 π 電子相互作用により交互に物質を積層することで強固に結合した膜を常温常圧下・簡便に得ることができ、作製した膜の表面の状態や構造が、LbL 膜を構成するポリマーやその溶液の pH・塩濃度を変えること、最外層を変化させること、酸・アルカリ水溶液に浸漬することによって制御可能である。また、有機物以外の物質（特に無機材料）を原料として用いること、膜中に取り込むこと、膜中で生成させることによって、それらの有する様々な性質を付与することもできる。これらの特徴を生かし、

様々な分野に応用されているが、LbL法を用いて高分子金属錯体膜を作製した報告はほとんどなく、高分子金属錯体の特徴である反応性や触媒的機能を活用して、ガスセンサや潤滑液を膜表面に固定化する技術に応用した例はない。様々な機能を有する高分子金属錯体を基材表面に密着性の優れた薄膜として固定化する技術は、LbL膜の応用範囲を広げ、医療・電気電子デバイス等の更なる高機能化に貢献できる。また、これまでのLbL膜の多孔質化技術は細孔の制御性に乏しく、応用分野が限られていた。

LPD法は金属と配位する物質（フッ化物等）を出発原料とした化学溶液堆積法である。配位子によって平衡反応をコントロールすることで、低温で容易に高結晶性の緻密な金属酸化物を得ることができる。また、溶液の濃度・pHや反応温度により、結晶成長と核生成を制御して形成される構造の形状を制御することもできる。しかし、多孔質膜を得るのが難しく、基材との密着性に改善が必要であった。

一方、センサはガス漏れ警報器から自動車、家電・産業機器、工場、鉱山・火山など至る所で使用されており、更なる高感度化・選択性の向上が求められている。防汚コーティングは太陽電池、建材、自動車・船、カメラなどの電子機器から医療機器まで非常に幅広い分野で使用され、耐久性の向上が求められている。色素増感太陽電池の電極は変換効率向上のために、電極の多孔質化・高表面積化と電解質液が拡散しやすい細孔の形成が必要である。

1.2. 本研究の目的

電気・電子機器の技術革新に伴い、材料に求められる機能の多様化・高度化が進んでいる。そのような中、材料に機能を付与できるコーティング材料は活発に研究がなされ、多くの材料が実用化されてきたが、更なる多機能化・高機能化が求められている。そこで、本研究では自己組織化法の一つであるLbL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。本研究の概略をFig. 1.1に示した。

Chapter 1: Background and objective of this work

Chapter 2: Outline of the self-organizing technologies used in this study.

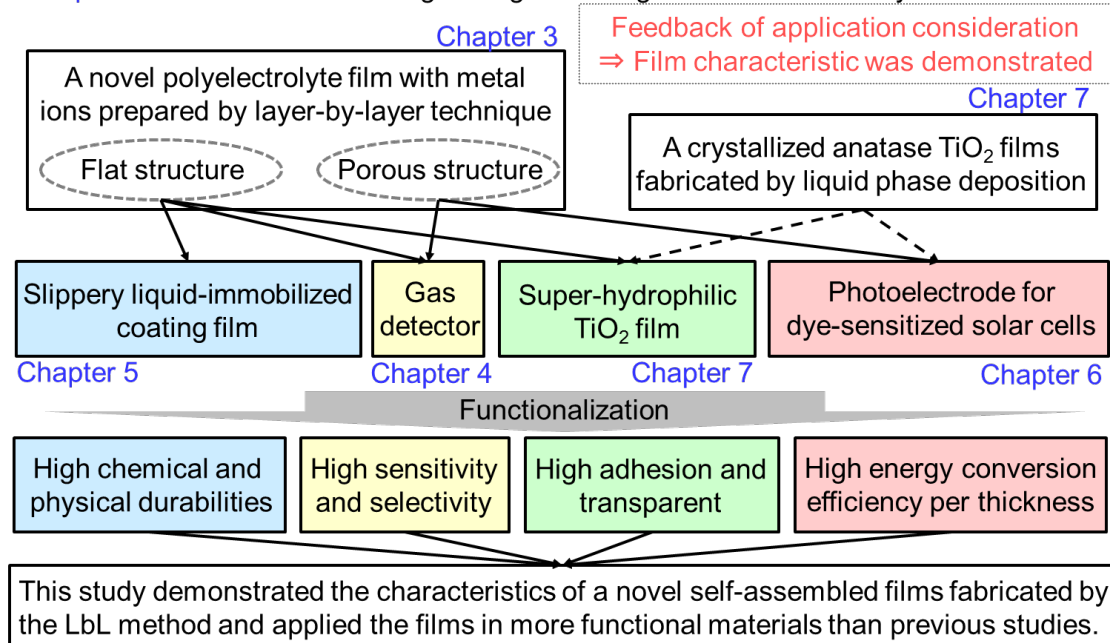


Fig. 1.1. Overview of this Study.

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、LbL 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、さら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（配位子交換反応）を利用した水晶振動子ガス検出器について記述した。銀イオンは自己組織化膜中のアミノ基よりもチオール基とより安定な結合を形成する。その配位子交換反応により非常に低濃度（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 基の酸化還元反応を起点として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）について述べた。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。さら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 TiO₂ 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、LbL 法と LPD 法を組み合わせで作製した透明性・密着性に優れた超親水膜について述べた。LPD 法で製膜した TiO₂ 膜がバッファ層として用いた高分子電解質膜により基板との密着性が改善し、核成長・核生成を制御することで表面の凹凸構造を最適化し、透明性と超親水性を両立できることを見出した。また、TiO₂ の光触媒反応により撥水・超親水のパターンニング膜を作製することもできた。

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。

1.2. 略称の表記方法について

本論文では以下に示す略号を用いた。

LbL	layer-by-layer self-assembly
LPD	liquid phase deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
QCM	Quartz Crystal Microbalance
PAH	Poly(allylamine hydrochloride)
PAA	Poly(acrylic acid)
PDDA	Poly(diallyldimethyl-ammonium chloride)
PSS	Poly(4-styrenesulfonic-acid sodium salt)
SLIPS	Slippery liquid infused porous surfaces
(PAH11.5/PAA9.0) _n	PAH= pH 11.5、PAA= pH 9.0 に調整、n bilayers 積層した LbL 膜
FE-SEM	Field-emission scanning electron microscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
FT-IR	Fourier transform infrared spectrometer
AFM	Atomic force microscopy
UV-vis	UV-visible
GDOES	A radio frequency glow-discharge optical emission spectrometry

SLIC	Slippery liquid-immobilized coating
DSSCs	Dye-sensitized solar cells
XRD	X-ray diffraction

第2章 薄膜作製技術

現在の先端科学を支えている基盤技術は材料、デバイス技術であり、ほとんどのデバイスに薄膜が用いられている。特に、膜構造が原子、分子レベルで制御された薄膜の研究が、高機能性、多機能性を求める新材料の開発を目的として活発化している。さらに、コーティング技術は様々な分野で使用され、我々の生活に密着した重要な技術の一つであり、薄膜作製技術の進歩は様々な分野の技術発展に大きな役割を果たす。現在の薄膜作製技術は、作製過程の特徴からドライプロセスとウェットプロセスに大別され、近年、環境にやさしい機器・材料が求められている中で、低環境負荷であるウェットプロセス（自己組織化法）の開発は、重要なテーマである。当研究室においても、以前から研究を行っている。

そこで本研究では、このような背景を受けて、様々な機能を有するコーティング膜、例えば、微量なガス分子を選択的に吸着できる感応膜、様々な液滴を滑らせる防汚膜、変換効率の高い多孔質電極、選択的に液滴を付着することができるパターンニング膜を大気雰囲気下で簡便に製膜可能なウェットプロセスのうち自己組織化法に着目した。本章ではさまざまな薄膜作製技術を紹介したのち、本研究で用いた自己組織化法の一つである電解質高分子膜を均一に・簡便に製膜可能な交互吸着法（LbL法）と微細な凹凸構造を有するアナターゼTiO₂膜を低温で製膜可能な化学溶液析出法（LPD法）について述べる。

2.1. コーティング技術の現状及び今後の展望

コーティング技術は過去・現在も重要な技術であり、将来的にも発展すべき技術であると考えられるため、新しいコーティング技術の開発は、重要なテーマである。このような背景の中で、コーティングにより固体表面に高度な機能を付与する表面機能材料の研究が国内外問わず、世界中で活発になってきている。コーティング技術は電子部品、医療品、衣料品、生活雑貨など幅広い分野ですでに利用されており、このように応用分野が広がるにつれて、さまざまな薄膜作製技術が考案されてきている。それでは、それらの薄膜作製技術についてドライプロセスとウェットプロセスに分けて説明する。

ドライプロセスによる薄膜作製方法は、構造的・膜厚制御性に優れた薄膜を作製することができるが、そのためには真空装置などの大掛かりな装置が必要となり、高コスト・高環境負荷である。また、有機物質などを蒸着させるときは高温での熱処理を必要とするため、その分子構造が壊れる可能性が高く、蒸着物質が制限されてしまうことが問題になっ

ている。

ウェットプロセスによる薄膜作製法は、常温、常圧下での薄膜作製が可能であり、ドライプロセスにはない魅力的な利点を有している。一方、膜の耐久性（強度・密着性）がないなどの欠点もある。

以下に代表的な薄膜作製法とその特徴を説明する。Table 2.1 は、一般的な薄膜の作製法をまとめたものである。

Table 2.1. Fabrication methods of thin film.^[1]

作製過程	作製法	特徴
ドライ プロセス	真空蒸着法	真空中で原料を加熱・蒸発させ基板上に付着堆積
	イオンプレーティング法	グロー放電中で、負にバイアスされた基板に対して行われる蒸着
	スパッタ法	イオン化した原子により粒子を基板上に堆積
	化学気相反応法	気相中での化学反応により膜形成
	分子線エピタキシー法	超高真空下での分子線による膜形成。膜成長制御が原子層オーダーで可能
	スピんキャスト法	溶液を滴下した基板を回転乾燥させて薄膜化
ウェット プロセス	ディップコート法	高粘度溶液に基材を浸漬し、一定の速度で引き上げ、乾燥・焼成を行うことで膜を得る
	スプレーコート法	霧吹き の原理を利用して薄膜化
	グラビアコート法	ロールに彫刻で微細な穴を開け、コーティングする液体を転写させて膜を得る
	Langmuir Blodgett 法	水面上の両親媒性単分子膜の転写による薄膜化
	交互吸着法	電荷相互作用や水素結合、 π 電子相互作用により交互に物質を積層
	めっき法	表面電気化学反応によってコーティング
	化学溶液堆積法	過飽和化学溶液に基板を浸漬し、比較的低温でさまざまな金属酸化物薄膜を形成
	化学溶液析出法	フッ素によって平衡反応をコントロールし、容易に高結晶性の金属酸化物を得る

<ドライプロセス>

真空蒸着法^[2, 3]とは Physical Vapor Depos (PVD) 法の一つであり、 10^{-2} Pa 以下程度の減圧下で金属または金属酸化物を抵抗加熱あるいは電子ビーム加熱によって気化させ、その蒸気を加熱された基板に当てることによって、基板上に金属または金属酸化物として堆積さ

せる方法である。膜は均一かつ均質となりやすく、不純物を含まない純粋なものとなる。膜形成過程が比較的単純であり、また蒸発源の制御が容易で膜作製時に高い制御性が望めるなどの利点を有する。反射鏡や金属電極などに使用されるなど単純な機能のものから、光学用途の薄膜まで幅広く使用されている技術である。

イオンプレーティング法とは PVD 法の一つであり、グロー放電中で、負にバイアスされた基板に対して行われる蒸着で、大きな特徴は基板に析出する粒子の持っているエネルギーが非常に大きい点である。通常の蒸着ではせいぜい 0.1-1.0 eV であるのに対して、数 10-1K eV に達し、表面拡散移動度が大きく、結晶成長が促進される。作製した薄膜は付着力が強く、機械的強度に優れ、またグロー放電を用いているため影の部分にも付着することから、表面保護膜、電気的接点、装飾などへの応用が検討されている。

スパッタ法^[4, 5]とは PVD 法の一つであり、ターゲット物質にあるエネルギー以上のエネルギーを持つイオンを打ち込み、その原子をたたき出して製膜する。現在、冷陰極異常グロー放電、熱電子によるプラズマ励起、イオン銃又はイオンシャワー、直交電磁界放電を利用した種々のスパッタ方式がある。一般的に系内の雰囲気をも $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr 程度の減圧下で、磁場によってターゲット表面近傍にプラズマを高密度に拘束することにより、高速度で均一な金属または金属酸化物の膜を得る方法である。一般的な特徴として、複雑な組成でも同じ組成の膜が得られる、膜厚制御が容易であること、基材の形状に対する制約が少ないこと、蒸発源であるターゲットの寿命が長いこと、どのような方向にも成膜できること、膜質の制御された均一な膜が得られること、密着力が大きいことなどが挙げられる。電子部品、太陽電池、光学膜、装飾、バリア膜など、幅広い分野で応用されている。

化学気相反応法^[6, 7]とは、高真空中でターゲットを蒸発・化学反応させ、基板上に窒化物、酸化物、金属、半導体などの膜を作製する方法である。この技術は、多くの半導体などの生産に使用される方法であり、熱やプラズマで反応エネルギーを与えて製膜する。近年は、多結晶シリコン薄膜形成技術のひとつとして特に注目されており、フレキシブルで安価な半導体作製技術として期待されている。

分子線エピタキシー法とは、超高真空中で分子線を適当な温度に保たれて基板に照射し、任意の組成の結晶成長が行える技術である。

このように、ドライコーティングは、真空環境下での薄膜形成が中心であり、半導体などに代表されるナノオーダーでの厚み制御された薄膜がバッチ式で形成可能な技術であるが、一部の ITO フィルムを作製するプロセスで連続生産できる技術も開発されている。また、膜厚・組成などを精密に制御することができるという利点を有するが、多孔性に欠け、連続で幅広い物へのコーティングは不向き、高温・高真空を必要とするなど製造コストが高いといった問題がある。よって、減圧下ではなく、大気圧下でのコーティングが今後の大きな流れになると考えられる。

<ウェットプロセス>

スピんキャスト法^[8]とは、溶液を基材の上にたらし、基材を高速回転することによって、製膜する方法である。ディッピング法と比較すると回転数によって厚み制御は可能であるが、厚みムラが発生する。さらに、溶液のほとんどを回転によって飛ばしてしまうために、コストパフォーマンスが悪いという問題点がある。

ディップコート法とは塗液に基材を浸漬し、一定の速度で引き上げ、乾燥（焼成）を行うことで膜を得る方法である。現在、精度の高いステップモータが開発され、1 $\mu\text{m/s}$ のオーダーで引き上げ速度を制御できるようになり、厚みの制御が可能になった。また、スピんコートに比べて、膜厚のばらつきが小さいため、期待される薄膜技術の一つである。

スプレーコート法^[9-11]とは古くから行われている製膜法である。霧吹きの利用したものである。様々な形状に製膜することができ、非常に簡易的な手法であるが、溶液の一部が周囲に飛散するために、コストパフォーマンスが悪い・作業環境が悪くなるという問題点がある。交互吸着法^[19-20]や sol-gel 法^[11]などでもこの方法が用いられている。

グラビアコート法とは、印刷工程や、幅広のフィルム、高速加工で使用される。ロールに彫刻で微細な溝を開け、そこにコーティングする液体を充填し、転写させる方法である。高速なものでは、600 m/min での速度でコーティングできる装置もある。ミクロンオーダーでの厚みの制御が可能である。

Langmuir Blodgett 法とは、両親媒性の材料を水面にきれいに並べて、それを基材へ写し取る方法である。単分子膜が出来るため、厚みは分子オーダーでの制御が可能である。しかし、単分子状態では不安定なため、二分子膜の状態で存在しやすい。また、基材に写し取るときに力をかけたり、熱をかけたりすることによって、新しい構造を作ることが出来るために、機能性発現のための分子デバイスなどへの応用が期待される技術である。この方法はバッチ式が主流であるが、フィルムを使用した連続装置も考案されており、その実用化が期待される。

交互吸着 (LbL) 法^[12-51]とは、電荷相互作用や水素結合、 π 電子相互作用により交互に物質を積層することで Langmuir Blodgett 膜より強固に結合した膜を得ることができる。詳細については後述する。

めっき法とは、電界めっき、無電解めっきの 2 種類がある。電界めっきは、導電性の基材を使用し、表面電気化学反応によって、コーティングされる。無電解めっきは、導電性の基材の必要は無く、表面に活性種が存在していれば、化学反応によってコーティングされる。厚みの制御は、浸漬時間や溶液中の反応物の量によってコントロールが出来る。大きな問題点として、廃液の問題がある。

化学溶液堆積法^[52, 53]とは、過飽和化学溶液に基板を浸漬し、比較的低温でさまざまな金属化合物薄膜を作製する方法である。不均一核生成により基板上に核が形成され、核成長により膜が形成される。この方法を用いることによって、複雑な形状の様々な基材（繊維・

有機膜など)や基板上に均一・大面積に金属酸化物膜が得られる。前駆体溶液の濃度、pH、析出温度、析出時間によって膜厚や膜構造を制御することができる。

化学溶液析出 (LPD) 法^[54-88]とは、金属と配位する物質 (フッ化物等) を出発原料とした化学溶液堆積法である。化学溶液堆積法とは異なり、配位子によって平衡反応をコントロールすることができ、容易に高結晶性の金属酸化物を得ることができる。詳細については後述する。

このように、ウェットプロセスはドライプロセスに比べて設備費も安く、容易に製膜することができる。さらに roll-to-roll の製膜することができ、大量・高速に製造できる新規製造技術としてプリンタブルエレクトロニクスでも用いられており、各業界での研究開発が年々加速している。しかし、サブミクロンオーダーでの制御はすでに可能になっているが、ナノオーダーでの制御が可能なコーティング技術としては確立していない。また、ウェットプロセスを用いて作製した有機無機複合材料が開発されているが、金属イオンを保持した有機膜の報告は少ない。さらに、基材への密着性が弱く、結晶性の高い膜や厚膜・多孔質な膜を得ようとする高温での熱処理を必要とする場合がある。

次世代の薄膜コーティング技術には、ナノオーダーでの構造制御や純度の高いコーティング、大面積・均一・連続製膜などが要求され、ウェットプロセスとドライプロセスの両方の利点を有する製膜技術の開発が望まれている。後述する LbL 法及び LPD 法は製造コストが低く、簡便・低環境負荷であり、ナノオーダー制御が期待される自己組織化法であり、本研究ではこれらの技術を用いて機能性材料の高機能化を目指す。次節では LbL 法についてまず述べる。

2.2. 交互吸着法の原理

前項で述べたように、薄膜作製技術は多種の方法が提案され、ドライプロセスによる作製法の場合、膜構造の制御、基板との密着性が高い膜の作製が可能である。しかし、作製過程が高真空雰囲気中であるため大掛かりな真空装置が必要であること、製造コストが高いこと、また大面積化、複雑な基板への製膜ができないことなど、多くの問題点がある。また、ウェットプロセスの場合、ドライプロセスとは異なり、常温、常圧下で容易に薄膜作製が可能であるという利点がある。しかし、Langmuir Blodgett 法では扱える分子が非水溶性の両親媒性物質に限られ、3 種以上のヘテロ構造の作製が困難であり、非常に弱いファンデルワールス力によって基板と分子が結合しているために、膜の強度に欠ける。そこで、1992 年に静電自己組織化法が報告され^[12]、この方法は基板と分子が比較的強いクーロン力で結合しているために期待された。しかし、単層膜では実用化は難しく、新たな有機薄膜の作

製法が模索されていた。

その後、Decher や Rubner ら^[13-51]によって発表された電解質ポリマーの交互吸着法 (LbL) 法は、水溶液の容器以上の大きな装置を必要とせず、扱える物質も豊富であるため、将来性のある有機薄膜作製法として注目されている。また、交互に積層すること、ポリマー鎖同士が複雑に絡み合って反対の電荷を持つ隣接する層のみならず、隣の層ともクーロン力によって結合することにより、膜の強度が静電自己組織化法よりも増加する。さらに、複雑な構造変化により多彩な構造を得ることができる。Fig 2.1 に LbL 法の概要を示す。

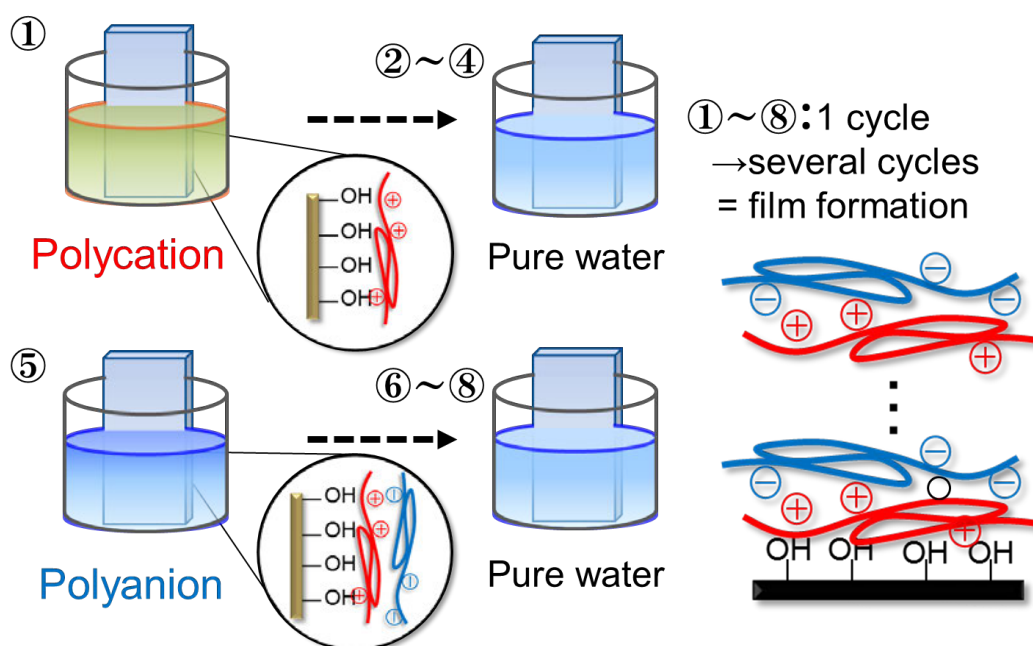


Fig. 2.1. Layer-by-layer self-assembly technique of polyelectrolytes.

LbL 法では基板の形状は問わず、水溶液中で負または正の表面電位を生じた基板であればよい。Fig. 2.1 では、基板は親水処理によって負に帯電している。この基板を正に帯電した電解質ポリマー (ポリカチオン) 水溶液に浸漬することによって、基板上にまずポリカチオンが吸着される。次に、負に帯電した電解質ポリマー (ポリアニオン) 水溶液に浸漬することによって、ポリカチオン層上にポリアニオンが吸着し、層を形成する。さらにポリカチオン水溶液とポリアニオン水溶液に、交互に浸漬することによって高分子が多層化した薄膜を作製することができる。すなわち、LbL 法は電解質ポリマーのクーロン力による自発的な吸着、自己組織化により、高分子薄膜を積層することができる。

高分子電解質は水溶液中で低分子イオン (カウンターイオン) を解離して、高分子のポリイオンと電荷の符号が反対な低分子イオンの共存系を作り出す。このような共存系は、低分子イオンからなる水溶液、非電解質高分子の溶液とも大きく異なる特色を示す。その

注目を集めてきた現象は、高分子イオンの顕著な形態変化と、カウンターイオンの高分子イオン上への凝縮現象の 2 つである。高分子骨格上に高い線密度で密集した解離基の電荷によって顕著な形態変化は引き起こされる。高分子電解質の形態変化に寄与するのは、高分子電解質の濃度、添加塩イオンの濃度である。

- ・ カウンターイオン濃度が薄いほど、解離基間の強いクーロン斥力によって高分子イオンは棒状になる (Fig. 2.2 (a))
- ・ カウンターイオン濃度が濃いほど、周囲の低分子イオンにそのクーロン斥力を遮蔽されて、ランダムコイル状になる (Fig. 2.2 (b))

このように形態が大きく変化する。また、高分子の高い電荷密度はその近傍にクーロン場を作るため、高分子イオンと反対符号を持つカウンターイオンの多くは、高分子イオンと低分子イオンが一体で運動する。このような高分子電解質の多彩な電解質的性質は、高分子電解質の高次構造形成・安定化に寄与し、機能性材料の設計あるいは高性能化に重要な指針を与えるものであろう^[89]。



Fig. 2.2. Illustration of polyelectrolyte structure due to a difference in the charge density.

一般に、高分子電解質は解離基の種類により、高分子酸、高分子塩基及び両性高分子電解質に分類される。また、解離度が溶液の pH に無関係に 1 であるものを強電解質、pH に依存するものを弱電解質という。また、正に帯電している高分子電解質をポリカチオン、負に帯電しているものをポリアニオンと呼ぶ。Fig. 2.3 に本研究で用いた弱電解質高分子である Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、Fig. 2.3(a))、Poly(acrylic acid) (PAA、Fig. 2.3(b))、強電解質である Poly(diallyldimethyl-ammonium chloride) (PDDA、Fig. 2.3(c))、Poly(4-styrenesulfonic-acid sodium salt) (PSS、Fig. 2.3(d)) の構造を示す。

高分子電解質の解離平衡は、隣接する解離基の状態やカウンターイオン種、系のイオン強度に強く影響されて個々の解離は相互に影響を及ぼし合うため、一般の解離平衡の関係式には従わなくなる。高分子電解質の中和度が解離度 $\bar{\alpha}$ に等しいと近似すると、高分子電解質の pH と解離度 $\bar{\alpha}$ の関係は次式で示される。

$$pH = pK_{\alpha} + n \cdot \log \left(\frac{\bar{\alpha}}{1 - \bar{\alpha}} \right) \quad (2-1)$$

この式は Henderson-Hasselbach 式^[90,91]と呼ばれ、 pK_{α} は高分子のみかけの解離定数、

$n (\geq 1.0)$ は解離基間相互作用の強さを表す定数であり、高分子の種類や溶液内の塩濃度に依存する。

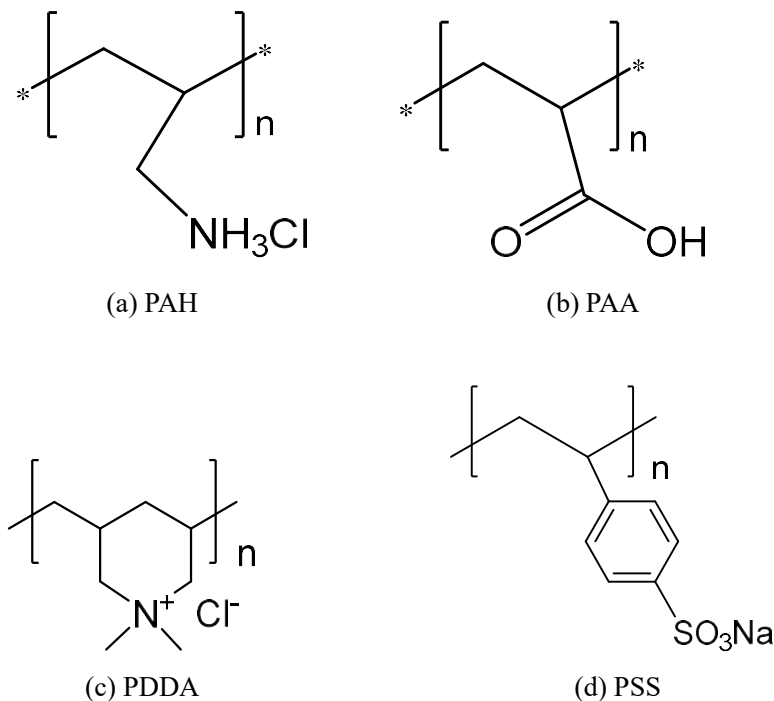


Fig. 2.3. Chemical structure of polyelectrolytes used in this study.

本研究で用いた PAH, PAA の解離度 $\bar{\alpha}$ と pH の関係を Fig. 2.4 に示す。弱電解質高分子イオンは溶液の pH によっても形態変化が起きる。PAA などの弱高分子酸については、溶液の pH が酸性（アルカリ性）になればなるほど解離度が 0 (1) に近づく。PAH などの弱高分子塩基については、溶液の pH が酸性（アルカリ性）になればなるほど解離度が 1 (0) に近づく。弱電解質高分子は、解離度 $\bar{\alpha}$ が 1 に近づくほど棒状になり、解離度 $\bar{\alpha}$ が 0 に近づくときコイル状に変化する。また、弱電解質高分子に関してはカウンターイオンの濃度を変えても、ポリマーの構造を変化させることができる。多くの論文で弱電解質ポリマーの pH と表面電荷及びその構造の議論がされている^[14, 15]。

高分子集合体は、溶液中に溶けている高分子鎖間に働くクーロン力、水素結合力、ファンデルワールス力、電荷移動相互作用力、疎水性相互作用力などのさまざまな二次結合分子間力による凝集構造をしている。クーロン相互作用力によって高分子電解質連鎖が非平衡的に集合し、溶解性を失って形成された集合体をポリイオンコンプレックス (Polyion complex) と呼ぶ。ポリイオンコンプレックスは溶存高分子の連鎖にある多数のイオン性基は、反対符号同士が瞬時にクーロン結合するため、複雑な三次元の架橋構造 (不規則構造) となる。しかし、希薄溶液系の場合やマトリックス重合で得られる集合体では、対応する

反対符号のイオンが順序良く結合した梯子状の規則構造をとる。反対電荷を持つ高分子鎖同士の最初の衝突は頻度因子によって支配されている。ひとたび異種鎖上の電荷同士が静電的に結合すると、隣接する電荷が空間的に近いために、引き続いて起こる反対電荷同士の反応は高速となる。すなわち、エントロピー的に非常に有利に反応が進むことになる^[92]。

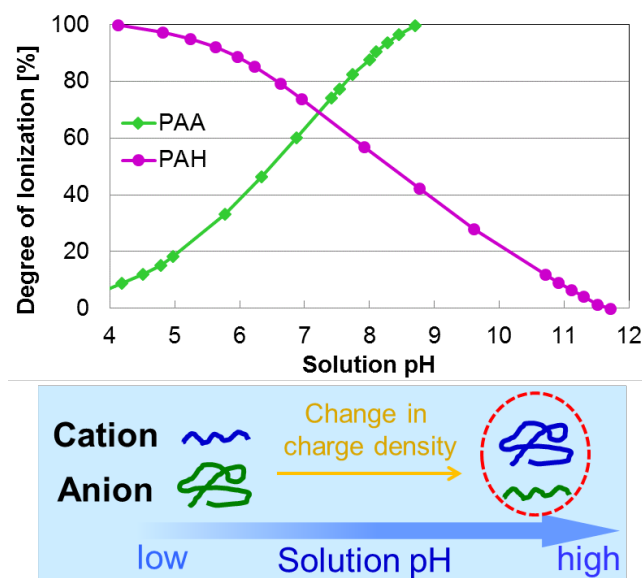
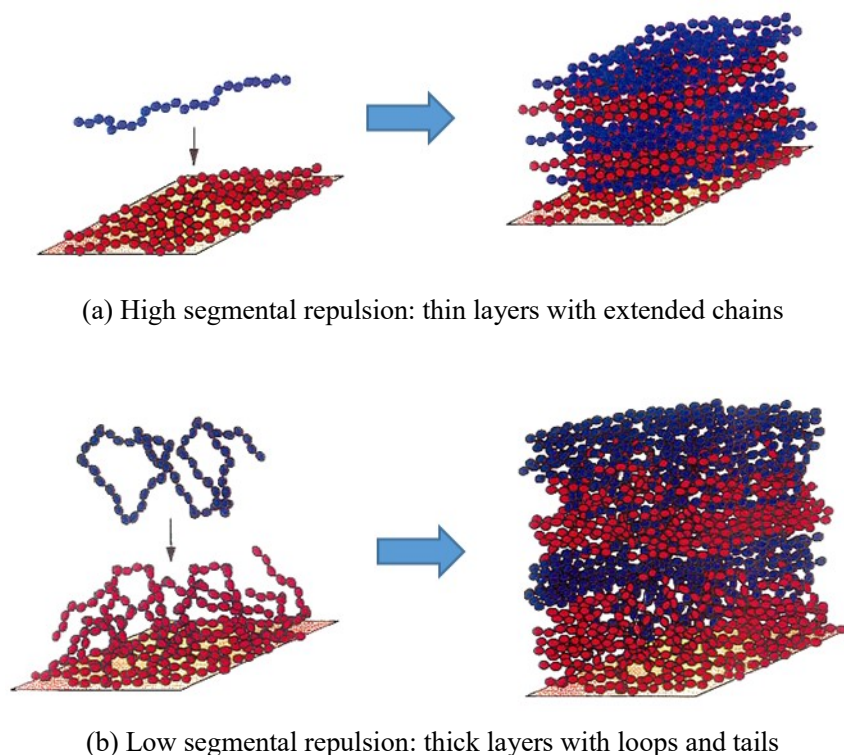


Fig. 2.4. Estimated degree of ionization of PAH and PAA in aqueous solution as a function of pH.

このような特徴を有する電解質高分子を積層したのが LbL 膜であり、ポリアニオン水溶液、ポリカチオン水溶液に交互に基板を浸漬するだけで電解質高分子膜を得ることができる。現在では、LbL 法でもクーロン力以外の相互作用を用いた技術や無機物も積層した技術、無機物を膜中で生成する技術も報告されている。作製した LbL 膜は、作製時の吸着時間やリンス方法、溶液の状態 (pH、濃度、温度など)、基板の状態 (親水性など) によって構造が大きく変化する。LbL 膜の基本的な概念を模式的に Fig. 2.5 に示す。Fig. 2.5 において、(a) は電解質ポリマーの解離基が十分解離し、セグメント内で十分帯電している状態である。この場合、同種電荷同士の反発により、ポリマー鎖は棒状になり、薄い層を形成する。一方、(b) の場合は解離度が小さい場合であり、ポリマー鎖は解離基間のクーロン相互作用が弱まり、コイル状にたわむ。この状態で吸着する場合、多量の高分子が吸着し、厚い層が形成されることになる。解離度が低い場合は、一般的な高分子と同じ振る舞いを示し、高分子同士が絡み合ったドメインを形成するため、このような物理的な相互作用 (絡み合い) も膜厚や構造に影響する。また、pH によって膜厚のみが変化するのではなく、構造も大きく変化する場合がある。しかし、ポリアニオンとポリカチオンの pH が大きく異なる場合などはポリマーが再配列する場合があります、すべての条件 (pH、濃度など) でこの概念が適応

するわけではない。pH や塩濃度が異なる場合、一方の溶液の pH などに影響を受け、その溶液中で再度ポリマーの構造が変化するため、非常に議論が難しくなる。次に LbL 法の主要な研究功績について述べる。



(a) High segmental repulsion: thin layers with extended chains

(b) Low segmental repulsion: thick layers with loops and tails

Fig. 2.5. Illustration of layer-by-layer self-assembly film adsorption.

Decher らは、塩 (NaCl) によって電解質高分子の吸着量を変化させ、膜厚及び膜構造を変化させることに成功した^[16]。そして、DNA やたんぱく質などの生体材料を LbL 膜中に取り込む研究を行っている^[17, 18]。また、LbL 膜が pH によって構造変化することを利用して、pH に応答する膜や、ドラッグデリバリーシステムで使用可能な特異的な環境下で膜内部の薬剤を放出することができるような LbL 膜も作製している。さらに、実用的・簡易的に製膜可能なスプレーコーティング法を LbL 法に導入し、より簡便に製膜できる技術を確立した^[19, 20]。

Rubner らは、弱電解質高分子の pH を変えることによって電解質ポリマーの吸着特性が変化すること^[21]、電解質ポリマーの分子量を変化させることによって同様に吸着特性が変化すること^[22]を発見した。さらに、ポリカチオン・ポリアニオン双方の溶液の pH をシステムティックに制御することによって、薄膜の膜厚がナノオーダーで制御可能であることを見出した^[23, 24]。その他に、初期の頃から電解質高分子に導電性を有するものを利用し、ウェットプロセスによって導電性高分子膜を作製することや^[25, 26]、色素^[27]、光応答性ポリマー

[28]を LbL 膜中に取り込み、LbL 膜を光学的に応用する研究を行っている。一方、Rubner グループの Mendelsohn らは、pH による構造変化を応用し、LbL 膜の微細構造が酸性溶液に一定時間浸漬するだけで多孔質構造に形態変化することを見出した[29、30]。

Caruso らは、水晶振動子(QCM)を用いて、LbL 膜の成長をモニタリングすることによって、吸着特性を解明した[31、32]。また、初期から微粒子上に LbL 膜を製膜し、その膜の表面電荷を測定することによって LbL 膜の基礎物性を調べ、さらにはその膜中に生体材料を取り込んでドラッグデリバリーシステムに応用した[33、34]。一方、水溶液中に塩 (NaCl, MgCl₂ など) が存在することで交互吸着膜の構造・膜厚が大きく変化することを報告し、さまざまな構造を提案した[35、36]。

そして、これらの先駆者たちの研究が実を結び、LbL 法はさらに様々な機能性物質へと展開され、すでに多核錯体・粘土鉱物・酸化物微粒子・色素分子・タンパク質・導電性高分子などの機能性を持った様々な高分子が交互吸着法に適用できることが分かっている。これらは、センサ、超撥水膜、滑液膜、太陽電池、生体材料、発光材料、光学多層膜、EL 素子などに応用されている。その中で注目されている技術として、触媒、磁性、光学特性などといった幅広い応用分野に対して利用可能な無機物のナノ粒子を固体媒質中に固定したナノ複合膜を作製する方法がある。ナノ粒子にはバルクにはない物性が発現することが知られている。しかしながら、ナノ粒子を実際に応用するためにはその凝集を抑えるために表面を被覆したり、固体媒質中に固定したりすることで、粒子同士が直接接合するのを阻害する必要があり、様々な基材上へのナノ粒子の固定化は重要な技術となっている。その一つとして固体媒質の表面及び内部を反応場としナノ粒子を作製する『微粒子の in-situ 形成』がある。この手法はナノ粒子の凝集を阻害しつつ媒質中にナノ粒子を均一に分散させることが出来る非常に簡便な方法であり、LbL 法でも in-situ 形成に関する報告がある。LbL 膜はその製膜条件によって内部にアニオン性、カチオン性の官能基を豊富に存在させることが可能であり、その官能基をイオン吸着部位として前駆体イオンと反応させることにより、ナノ粒子形成のための微小反応場として使用することが可能である。このようにして、現在、Ag^[37、38]、Ni^[39]、Au・Pt・Pd^[40]など、さまざまな金属微粒子を LbL 膜中に均一に分散させることができています。この方法を用いると、LbL 膜の構造（即ち結合部位となる官能基の数量）を調整したり反応条件（酸化・還元・沈殿等）を変化させたりすることで粒子の密度や粒径（分布）を制御でき、金属ナノ粒子を表面修飾するなどしてコロイド溶液を合成する必要がない。また、LbL 法はナノ微粒子を積層することも可能である。液体中に分散しているナノ粒子の多くは、正または負に帯電し、電氣的に中性を保とうとして粒子表面の液体中には、粒子とは逆の符号を持つイオンが集まる。そのようなイオン群が、粒子表面を取り巻いて球殻状に集まった荷電を持った層を電気二重層といい、分散媒の pH 値などの条件を変化させることによって電気二重層が変化し、それに伴って表面電荷が変化する。これを利用し、ナノ粒子表面電荷をコントロールして正または負の電荷を持つ電解質

高分子と複合化する研究が活発に行われている^[41-44]。

一方、金属錯体を含む高分子金属錯体に関する研究がある。低分子金属錯体とは異なり、a)触媒を担体に固定化できる、b)錯体を形成する高分子の特徴を付与できる、c)濃縮効果や環境効果により錯体の活性を促進又は抑制できるなどの特徴を有する^[93]。アミノ基やカルボキシル基などの配位子を有する電解質高分子も高分子金属錯体に用いられるが、LbL膜を高分子金属錯体膜に応用する検討はほとんどされていない^[45]。

このように盛んに研究がなされている中、当研究室においても、新たな報告が数多くなされている。S. Takenaka氏は、PAH/PAA膜がHClによって多孔質構造に変化するのを利用して、その構造を鋳型として、その上に化学溶液析出法を用いてTiO₂膜を作製し、色素増感太陽電池に応用した^[46, 47]。

K. Inokuchi氏は、以前まで報告されていた条件よりもさらに広い条件でpHによる構造変化を議論し、本研究でも用いているが、1 μm以上の厚みを持ちながら透明な膜や、非常に大きな規則正しい凹凸構造を有する膜の作製にも成功している。著者である私はK. Inokuchi氏が発見した酢酸銀によって蜂の巣状の多孔質構造が作製できる技術の構造変化の要因を究明し、アミノ基と配位結合する金属イオンのみの特異的に構造変化することを明らかにした。さらに細孔径をナノオーダーからマイクロオーダーまで制御できること^[48]、繊維状の構造を作製することにも成功している。これらの多孔質構造・繊維状の構造を利用し、S. Takenaka氏の方法と組み合わせることによって非常に多孔質なTiO₂膜を作製し、色素増感太陽電池の変換効率の向上も達成した^[49]。また、金属イオンの反応性を利用して、高感度メチルメルカプタン QCM ガスセンサ^[50]や潤滑液を固定化した滑液膜^[51]へも応用した。詳細は後述する。

このように、LbL膜は製膜条件（ポリマー溶液中のpH・塩濃度、積層数、）により表面の状態や構造・膜厚が制御でき、製膜後に酸・アルカリ水溶液に浸漬することで多孔質膜を作製することもできる。また、有機物以外の物質（特に無機材料）を原料として用いること、膜中に取り込むこと、膜中で生成させることによって、それらの有する様々な性質を付与することもできる。本研究でもこのようなLbL法の特徴を最大限に活用し、センサ、滑液・撥水・親水膜、太陽電池などの機能性材料の高機能化を図った。

2.3. 化学溶液析出法の原理

物質は、気体・液体・固体の3種類の状態をとる。それぞれの状態を気相・液相・固相と呼び、1つの相から他の相に変化することを相変態という^[94]。液相や気相から固相に相変態させることによって結晶成長が起こる。一般に結晶成長は、気相成長、融液成長、溶液

成長の 3 つに大別される。結晶成長の駆動力は化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu = \mu_L(\mu_V) - \mu_S$ [μ_L : 液相の化学ポテンシャル、 μ_V : 固相の化学ポテンシャル、 μ_S : 気相の化学ポテンシャル]である。 $\Delta\mu > 0$ のときは、液相 (気相) の方が固相よりも化学ポテンシャルが高くなり、液相 (気相) から固相に物質が移動した方が安定になるため、結晶成長が生じる。 $\Delta\mu = 0$ のときは、エネルギー差が生じないため平衡状態となる。 $\Delta\mu < 0$ のときは、固相から液層 (気相) へ相変態することによって安定に向かい、溶解 (蒸発) が生じる。また、気相からの結晶成長の場合、化学ポテンシャルが気相の圧力と温度の関数であることより、温度が一定の場合、気相の圧力 P が $\Delta\mu$ に影響を与える。よって、 P と $\Delta\mu$ の関係式は次の式で与えられる。

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0} \quad [k : \text{ボルツマン定数}, T : \text{絶対温度}, P_0 : \text{平衡蒸気圧}] \quad (2-2)$$

よって、平衡蒸気圧より気相の圧力が大きくなれば、結晶成長が生じ、平衡蒸気圧以下であると、結晶成長は生じない。さらに、溶液からの結晶成長も同様の考え方をすると、結果として濃度 C と $\Delta\mu$ は次の式で表される。

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C_0} \quad [C_0 : \text{平衡濃度}] \quad (2-3)$$

よって、 $C_0 < C$ のときは、固相の方が安定相になるため、結晶が成長する。 $C_0 \geq C$ のときは、結晶は生じない。よって、気相成長の場合、実験における結晶成長の駆動力は圧力および濃度であるといえる。ここで、次式で定義される過飽和度 α を用いると、過飽和度が結晶成長の駆動力であることが分かる。

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad \Delta\mu = kT \ln(1 + \alpha) = kT\alpha \quad [\ln(1+x) \approx x \text{ より}] \quad (2-4)$$

溶液成長は、環境相が液体であるという点は融液成長と共通であるが、結晶成長の素過程はむしろ気相成長に極めて近い。これは、成長の担い手である溶質分子の密度が結晶の密度に比べて非常に希薄であるからである。その意味において、気相成長、溶液成長はともに希薄環境相からの成長とみなせる (融液成長は濃厚環境相からの成長である)。よって、この先の議論は気相成長について述べるが、溶液成長も同様の考え方で良い。

初期成長を考える場合、結晶の表面は非常に小さいためその形態は球形に近い形になる。半径 r の固体を dr だけ成長させたときの球形の固相のつりあいは大きなバルク固相の値と異なり、半径が小さくなるほど小球の平衡蒸気圧は増加する。また、結晶成長では原子 1 個から始まりそれが集合して小球 (クラスター) を作り、さらに大きくなって結晶が成長していく。このような 2 原子、3 原子と会合してクラスターが形成されたとしても、 $r < r^*$ では再蒸発する。 r^* を臨界核半径といい、 r^* まで成長すると平衡蒸気圧と周りの蒸気圧が一致する。 r^* 以上になると平衡蒸気圧は周りの蒸気圧よりも小さくなり、蒸発する原子

数より衝突する原子数が増加して核は容易に成長するようになる。これは、大小さまざまな粒子が溶液中に分散している系において、時間の経過とともに小さい粒子は縮小・消滅し、大きな粒子はますます大きくなるというオストワルト熟成といわれる現象からも説明ができる。

結晶は原子が規則的に並んだものである。結晶の中にある原子配列を考えるとそれは直線であり等間隔に原子が並んでいる。1つの基本的な原子の並びの単位として、それを空間の3方向に繰り返し移動させて結晶ができています。絶対零度の完全結晶である固体中では原子は立方体として各側面に6本の結合手を持ち、周りの立方体の原子と結合していると仮定すると、原子が緻密に並んだ固体表面（低指数面、余った結合手が1つ）の表面エネルギーは小さく、固体の角や欠陥部などが多数存在する高指数面（余った結合手が複数）の表面エネルギーは大きい。広い平らな低指数面をテラス、高指数面である階段状の構造をステップ、ステップにある1原子の間隔の折れ曲がりを経典と呼ぶ（Fig. 2.6）。よって、核生成及び結晶の溶解（蒸発）は高指数面から起こる。つまり、表面エネルギーの最も小さい面が残る。これは、表面エネルギーがもともと余分なエネルギーであり、結晶全体として表面エネルギーを小さくした方が安定だからである。原子が表面に吸着されることにより脱離エネルギー ϵ_{des} だけエネルギーが減少し、ステップに到達するとさらにエネルギーが下がり、キックに到達すると固相と等しいエネルギーまで下がる。表面に滞在することができる吸着原子の平均距離 λ_{sd} は、

$$\lambda_{sd}^2 = 4a^2\nu \exp\left(-\frac{\epsilon_{sd}}{kT}\right) \cdot \tau_s \quad (2-5)$$

[a : 原子間距離、 ν : 表面原子の振動数、

ϵ_{sd} : 表面拡散の活性化エネルギー、 τ_s : 吸着原子の表面滞在時間]

となり、表面に存在するキック間の距離より、表面拡散する距離の方が大きいと言われている。このようにして気相から表面に衝突した原子のうち、ごく一部の表面で弾性的に反射されるものを除いて、多くの原子は表面に留まり、表面拡散を経てキック位置に到達してステップを前進させ、その結果、結晶を成長させていく。

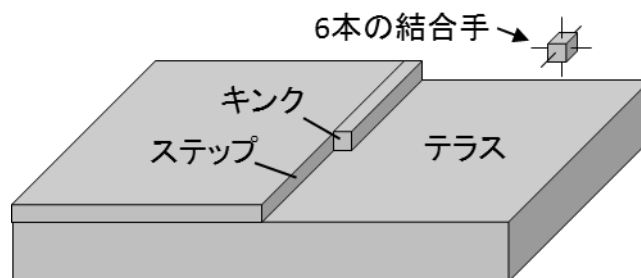


Fig. 2.6. Surface structure of crystal.

核生成とは新しい相ができる始まりのことで、均一核生成と不均一核生成の 2 種類に分類される。均一核生成とは他のものを媒介とすることなく、それ自身で核を作る核生成であり、それに対して不均一核生成は不純物・基材・容器の表面、結晶の表面上などの何かの物質を媒介として核が作られる核生成である。

均一で過飽和な雰囲気中で、気体原子が集まって半径 r の球形（接触角 $\theta = \pi$ ）の固相の結晶ができるとする。そのときのギブスの自由エネルギー変化量 ΔG は、

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{1}{v} \cdot \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad [\sigma : \text{表面エネルギー、} v : 1 \text{ 原子あたりの体積}] \quad (2-6)$$

で表わされ、右辺第一項は気相から半径 r の固相ができたときのエネルギー減少分であり、第二項は小球の表面積増加に伴うエネルギーの増加分を示している。この式をグラフで表わすと Fig. 2.7 のようになり、 $r = r^*$ でエネルギーの最大値を持つ。

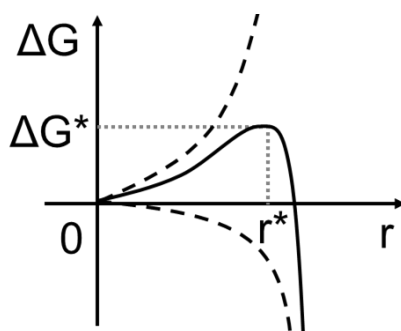


Fig. 2.7. Relationship between cluster radius and free energy.

先ほども述べたが、 r^* を臨界核半径といい、 r^* と $r = r^*$ のときのギブスの自由エネルギー ΔG^* （核生成エネルギー）は次式のようにになる。

$$r^* = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\Delta\mu^2} \quad (2-7)$$

よって、過飽和度が大きいほど $\Delta\mu$ は大きくなり、それに伴い r^* と ΔG^* は小さくなる。また、Fig. 2.6 より、 r^* までは ΔG が増加していくので核成長は起こりにくく、解体する方向に向かう。 r^* 以上になると、 ΔG が減少し（気相の化学ポテンシャルよりも核の化学ポテンシャルの方が小さくなり）、核は急速に成長する。 r^* までの小さいクラスターをエンブレリオ呼び、核と区別している。よって、核が形成されるためには、核生成エネルギー ΔG^* のエネルギー障壁を越えなければならない。このようなエネルギー障壁を越えるには熱的揺らぎが必要で、その起こる確率は $\exp(-\Delta G^*/kT)$ に比例する。すなわち、熱エネルギーを用いてその障壁を越える必要がある。核の生成する確率、すなわち単位時間・単位体積中に発生する核の数を核生成速度 J といい、

$$J \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2-8)$$

で表わされる。過飽和度が大きいときは $\Delta\mu$ が大きくなるため ΔG^* が小さくなり、その結果、核生成速度は増加し、核生成が起こりやすくなる。

核生成の理論によると核生成速度 J は

$$J = Z \cdot n \cdot S \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2-9)$$

[Z : ゼルドヴィッチ因子 (非平衡因子)、 n : 単位体積中の原子の数、

S : 核の表面積、 $\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$: 核に衝突する単位面積当たりの原子数]

で表わされ、核生成速度は過飽和度と温度が強く依存する。核の形状を小球で仮定していたが、核を多面体として仮定して計算しても同様の結果が得られると言われている。

次に、不純物・基材・容器の表面、結晶の表面上などの何かの物質を媒介として核が作られる不均一核生成について述べる。J. J. Thomson によって発見された不均一核生成は、均一核生成に比べて小さなエネルギーで核が生成される。

不均一核生成は扱いが複雑なため、表面の原子が露出している状態を仮定する。物質 B の基板表面上に A の液滴が安定に形成されるとき、より A は B の表面に対して接触角 θ をもって冠球状に付着する。重力の影響はないものとし、液滴の表面エネルギー σ_A 、基板の表面エネルギー σ_B 、基板と液滴との界面エネルギー σ_{AB} とすると、接触角 θ は次式で表わされる。

$$\sigma_B = \sigma_{AB} + \sigma_A \cos\theta \quad (2-10)$$

この式は Young の式といわれ、液滴を広げようとする力 σ_B と縮めようとする力 $\sigma_{AB} + \sigma_A \cos\theta$ が釣り合っていることから生じている。表面及び界面エネルギーは一定値を持つので液滴の大きさに関係なく、接触角 θ は一定になる。このときのギブスの自由エネルギー変化量 ΔG は、

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{1}{v}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)\Delta\mu + \pi(r \sin\theta)^2(\sigma_{AB} - \sigma_B) + 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_A \quad (2-11)$$

で表わされる。ここで、右辺第一項は気相から固相に相変態したときのエネルギー減少分で、第二項は液滴接触によって生じる表面・界面エネルギー変化分、第三項は液滴の表面エネルギー増加分である。均一核生成の場合と同様に r^* と ΔG^* を求めると、

$$r^* = \frac{2\sigma_A v}{\Delta\mu} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_A^3 v^2}{3\Delta\mu^2} \cdot \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \quad (2-12)$$

となる。 $0 < \theta < \pi$ の範囲では、

均一核生成の核生成エネルギー ΔG^*_{hom} > 不均一核生成の核生成エネルギー ΔG^*_{het}

となる。臨界核の大きさは過飽和度の大きさ、形状は接触角で決まり、液滴を基板上に落とした時と同じ形になる。そして、過飽和度が大きいほど臨界核は小さく、接触角が大きいほど球に近づく。接触角が 0 に近づくと、臨界核は極めて小さくなり、容易に核生成が行われる（接触角 0 になるとエネルギー障壁なしに成長が進んでいく）。不均一核生成の場合、核の形状が球の下方を切り取られた形を保つため、原子核を構成する原子数が少なくなり、均一核生成に比べると核生成速度は大きくなる。均一核生成と同様、核の形状を小球で仮定していたが、多面体の結晶形として仮定して計算してもほぼ同様の結果が得られる。

ここで、固相の核が生成する際に基板とエンブリオの間に接着エネルギー γ を導入する。これは、両者の間に働く結合エネルギーである。

$$\gamma = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (2-13)$$

$\gamma = \sigma_A$ の場合は $\gamma = 0$ で生成する核のちょうど半分の大きさになる。 γ が $2\sigma_A$ に近づくと臨界核の形状は薄板状になる。 γ が 0 から $2\sigma_A$ に変化するときの ΔG^*_{het} は接触角が減少するとともに減少する。接着エネルギーが大きければ、過飽和度が小さくても核が生成される。また、実際の核生成は核のエネルギーが小さいほど起こりやすいので σ_{AB} が最小になる方向に核生成する。よって、前駆体と基材の組み合わせにより結晶学方位が決まる。別の方位で核生成が起これば ΔG^*_{het} が大きくなり、核生成速度が小さくなるためその方位での結晶は成長しない。

不均一核生成の核生成速度は、

$$J = Z \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} 2\pi r^* \sin \theta \cdot a \cdot \exp\left(\frac{E_{des} - E_{sd}}{kT}\right) \cdot n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2-14)$$

[a : 1 原子分の距離、 E_{des} : 脱離エネルギー、

E_{sd} : 表面拡散の活性化エネルギー、 n_0 : 基板表面の格子点の数]

で表わされる。よって、核生成速度は核生成エネルギーのみでなく、核となる物質の基板表面上での拡散や基板表面への吸着・脱着にも依存することが分かる。

次に、2次元核成長について説明する。表面上で吸着分子が集合して1原子分の厚さを持つ小さな2次元層を形成したとすると、そのような集合体を2次元核という。2次元核が新たに形成されたときのギブスの自由エネルギー変化量 ΔG_{2D} は、

$$\Delta G_{2D} = -\frac{\pi r^2}{a^2} \Delta\mu + 2\pi r \cdot a \cdot \sigma_s \quad (2-15)$$

[a : 原子間距離、 σ_s : はステップの単位面積当たりの表面エネルギー]

と表わされる。右辺第一項は原子が気相から固相へ相変態したときのエネルギー減少分、第二項は円形の 2 次元核による側面の表面エネルギー増加分である。同様にして、臨界核半径 r^* 及び 2 次元核の生成エネルギー ΔG_{2D}^* を求めると、

$$r^* = \frac{a^3 \sigma}{\Delta \mu} \quad \Delta G_{2D}^* = \frac{\pi a^4 \sigma^2}{\Delta \mu} \quad (2-16)$$

となる。 $r < r^*$ のときは、2 次元核の半径 r が増加するとギブスの自由エネルギーも増加し、 $r \geq r^*$ のときは r の増加に対してエネルギーは減少する。すなわち、 $r < r^*$ では 2 次元核は消失する方向に進むが、 $r \geq r^*$ では 2 次元核は成長をする。これは、均一核生成のときと同じであり、熱的揺らぎの助けを受けてエネルギー障壁 ΔG_{2D}^* を超える。同様に、核生成速度を求めると、

$$J = K \exp\left(-\frac{\pi a^4 \sigma^2}{(kT)^2 \ln(P/P_0)}\right) \quad (2-17)$$

となる。ここから、核生成に必要な過飽和度を求めると、高い過飽和度の条件でのみ、この成長が起こる。2 次元核が形成されると、その層の周辺部に新たなステップが生成される。そして、そのステップに吸着原子がたどり着き、キンクに吸収される。それに伴い、ステップ付近での吸着原子の濃度が低くなり、濃度勾配が生じる。その濃度勾配を打ち消すように吸着原子はステップの方に向かって移動する。ステップから遠く離れたテラスでは濃度が高いため、新たに 2 次元核が生成される。この 2 次元核生成によって、表面エネルギーの小さい低指数面においてもステップが形成され、沿面成長することができるのである。しかし、実際は 1 原子層ずつ前面を覆い尽くしてから新たな 2 次元核ができ、それを繰り返す沿面成長ではなく、多核成長という成長が生じる。これは、ステップの移動速度は過飽和度が大きいほど大きくなるが、その一方で核生成速度は指数関数的に増大するからである。よって、2 次元核が生成する過飽和度の条件（過飽和度が大きい）では核成長よりも核生成を促進し、2 次元核の上にさらに核が生成する多核成長が生じやすい。

2 次元核生成のような高い過飽和度でなくても、数%の過飽和度でも実験的に核生成が生じることが分かっている。これを、らせん転位による成長という。本研究では、比較的高い過飽和度で核を生成しているため、らせん転位による成長については割愛する。本節では、基本的な結晶成長について気相から固相への相変態を用いて説明した。最後に溶液からの結晶成長に関する、より具体的なファクターや実際の例について述べる。

溶液からの結晶成長は、飽和濃度以上に溶媒中に溶け込んだ溶質が、核形成と成長過程を経て生じる。これは非常に簡単なプロセスであるが、まだ不明な点が多い。水溶液系からの核生成及び膜成長、すなわち水溶液に溶解している溶質（前駆体）の析出は、前駆体溶液の pH、濃度、温度などの析出条件に影響され、これらの条件の変化による前駆体溶液の過飽和度に支配される。よって、その物質の溶解度を知ることは非常に重要である。Fig.

2.8 に一般的な溶解度曲線を示す^[95]。

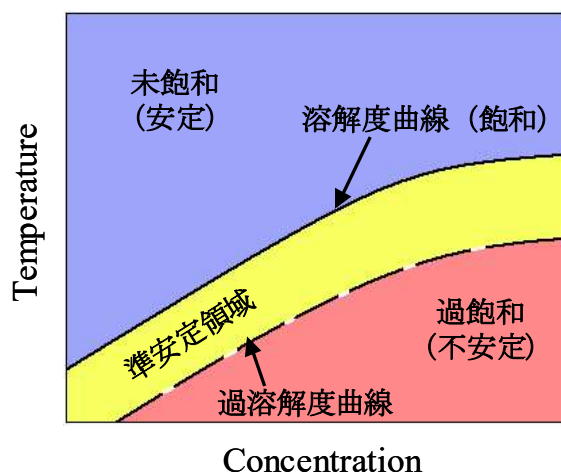


Fig. 2.8. Solubility curve and state of solution.

Fig. 2.8 において、上側は溶液の未飽和状態を表し、反対に下側は過飽和状態、そして曲線上は飽和状態を示している。未飽和状態では、溶液からの核は生じず、安定な溶液状態である。溶液から核成長するとき、溶液は過飽和状態にある。飽和溶液の濃度または温度が減少した状態が、過飽和状態または過冷却状態であり、溶液は不安定である。溶液中で、前駆体成分は分子やイオンまたはそれらがいくつか集まったクラスターとしても存在している。高い過飽和度では、これがさらに集合して安定な核となって多数の結晶粒子が瞬時に発生する。このような急激な均一核生成が見られる溶液の温度と濃度を結んだ曲線を過溶解度曲線と呼ぶ。溶解度曲線と過溶解度曲線で挟まれた領域は準安定領域と呼ばれていて、均一核生成は無視できる程度しか生じない。この準安定領域において、熱などのエネルギーを加えると、前節で説明した不均一核生成が生じる。すなわち、沈殿領域と溶解領域の間にある準安定領域において、表面自由エネルギーが大きい基板が存在すると、不安定である基板表面に安定を求めてクラスターが集まり、基板上に不均一に核生成が起きるのである。この準安定領域は、気相成長と同様に過飽和度（溶液濃度）と熱（析出温度）を調節することによって結晶成長を制御することができる。

溶液からの結晶成長の場合はその他にも核生成や核成長に影響を与える要因がある。反応を伴う場合は、温度と濃度関係のみでなく溶液の pH も影響する。また、溶液に流れがあると、溶液速度が速くなるにつれて、核成長速度は増加し、速くなるにつれて一定値に近づく。さらに、溶液中に不純物があると、結晶成長が著しく抑制されることが知られており、1 ppm(mg/l)程度の不純物の存在によって結晶成長が完全に止まってしまうこともある。不純物が結晶表面に吸着し、ステップやキンクに吸着しようとするクラスターを阻害し、ステップの形状がゆがみ、成長速度が減少する。

溶液の中で溶質分子はそれを取り囲む溶媒分子と結合し、一種の分子群を作っているため、溶液からの結晶成長の場合、溶媒によっても結晶成長は変化する。このような溶媒和のために、溶質分子は気体分子と比べるとエネルギーの低い状態にあり、吸着エネルギー E_a は気相成長の場合よりも一桁ほど小さくなるが、実際は気相からの結晶成長と同様に、溶液からの結晶成長の平均距離 λ_{sd} も長く、溶媒の種類で溶液成長が変わるため、溶媒によって平均距離 λ_{sd} を制御することもできる^[96]。

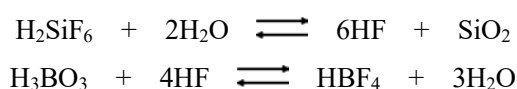
また、結晶面によって成長速度が異なり、成長の遅い結晶面は発達するが、成長の早い結晶面は消滅する。このような、面成長速度の差で決まるモロフォロジーを成長形という。モロフォロジーの制御は、一般的には、溶媒、温度、過飽和度を調整することによって面成長速度を制御している。さらに、溶液からの結晶成長の不均一核生成においては、基板の表面状態も影響する。基板が親水性であるほど、つまり表面自由エネルギーが大きいほど、核が発生しやすく、表面自由エネルギーの違いによって金属酸化物薄膜析出形態は大きく変化する。これは、基板の表面自由エネルギーが大きい（不安定）ほど、ほぼ過飽和状態（不安定）である TiO_2 クラスタが基板と結合し（安定）、基板上に選択的に膜析出・成長が起こるためである。また、不均一核生成は溶質と基材などの表面自由エネルギーまたは分子間力の大きさだけに依存すると議論されていたが、1999年ベル研究所とハーバード大学のグループがマイナスの電荷を持つ親水基上に特異的に炭酸カルシウムイオンが吸着し、結晶化したことも報告した^[97]。よって、不均一核生成においては、あらかじめ基材の表面構造及び状態を設計した基材を利用することによって、興味深い不均一核生成を誘起することが可能である。これらは実験的に見出された特徴であり、まだほとんど解明されていない。また、基材表面の処理としては Langmuir Blodgett 膜が一般的であり、それ以外の方法は、糖質・たんぱく質・糖たんぱく質・ポリペプチド表面に成長させた報告があるだけで、実験的にもほとんど検証されていない。その他の制御方法として、磁場で配向させる技術や圧力または超音波で成長を促進させる方法などもある。

このように、基材表面の状態を Langmuir Blodgett 膜を用いて制御し、さまざまな構造が作製されつつある。本研究ではこのような考えを応用して、基材表面と成長した膜の結晶性、特に密着性について議論し、どのような構造または表面状態が最も適しているのか、どうすれば密着性が向上できるのかについて議論した。溶液からの結晶成長においては、溶液組成などを調整することによって結晶成長を制御するのが一般的であり、結晶成長と基材の関係を議論しているものは少ない。

次に、今回実際に用いた LPD 法について述べる。 TiO_2 膜作製法には様々の方法が提案されているが、従来の TiO_2 膜作製方法、たとえば、真空蒸着法^[2, 3]や化学気相反応法^[6, 7]、スパッタリング法^[4, 5]、sol-gel 法^[98-100]、スプレー法^[9, 10]、スキージ法^[101-103]、スピンキャスト^[8]などでは、高結晶性 TiO_2 膜の微細凹凸構造の制御や、低温製膜、均一・大面積コーティングが困難である。そこで、近年、 TiO_2 ^[54-77]、 SiO_2 ^[78-82]、 Fe_2O_3 ^[83, 84]、 SnO_2 ^[85]、 ZnO ^[86]、 ZrO_2 ^[87]

などの金属酸化物薄膜をフッ化物の過飽和化学溶液から比較的低温で作製する方法が報告され、私はこの方法に注目した。その方法は、化学溶液析出 (LPD) 法と呼ばれ、さまざまな分野に応用が可能なアナターゼ型 TiO_2 膜が過飽和 TiF_4 溶液から 60°C 以下の低温で作製できることも報告されている^[54-64]。この方法を用いると、複雑な形状の基板の上に 60°C 以下の低温で TiO_2 膜を均一・大面積に作製することが可能になる。LPD 法は低温・安価・簡便・低環境負荷なウェットプロセスでありながら、高結晶性、すなわち共有結合によって強固に結合した微細凹凸構造を有する。

LPD 法はフッ素を配位子として有する物質 (フッ化物) を出発原料とし、フッ素によって平衡反応をコントロールすることによって容易に高結晶性の金属酸化物を得ることができする方法である。LPD 法を化学溶液堆積法と分離して考えるようになったのは、T. P. Niesen らが review の中でそれらを分けて記載したことから始まる^[88]。LPD 法は日本板硝子株式会社の H. Nagayama らによって初めて報告された^[78]。H. Nagayama らは、 H_2SiF_6 に F と反応する H_3BO_3 を加えると成長率が増加することを見出した。これは、下に記す平衡反応がル・シャトリエの法則によって右方向に進行し、 SiO_2 の前駆体である $\text{Si}(\text{OH})_4$ の過飽和度が増加し、核生成速度及び核成長速度が増加したためである。

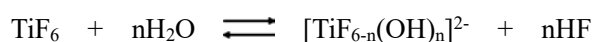


ル・シャトリエの法則とは、化学平衡にある反応系の条件 (温度、圧力、濃度) を変えるまたは添加物により条件が変わると、加えられた条件を打ち消す方向に平衡が移動する、すなわち反応が進行するという原理である。具体的には、

- ・ 濃度：ある成分の濃度を増加 (減少) すると、増加 (減少) した成分の濃度を減少 (増加) する方向に反応が進行して、新しい平衡状態に移る。
- ・ 圧力 (固体・液体のときは無視できる)：反応系の圧力を増加 (減少) すると、気体の分子数が減少 (増加) する方向に反応が進行して、新しい平衡状態に移る。
- ・ 温度：反応系の温度を上げる (下げる) と吸熱 (発熱) 反応の方向へ反応が進行し、新しい平衡状態に移る。

となる。平衡反応においては非常に重要な法則である。

その後、溶液組成、析出時間、焼成温度などの最適化が行われ、Si や SiO_2 以外にプラスチックなど上にも膜が製膜されるようになった^[79-81]。そして現在、太陽電池などの電子部品分野を応用分野として研究が行われている。さらに、S. Deki 氏のグループによって、さまざまな金属酸化物に LPD 法が応用され、1996 年に TiF_6 を前駆体として用いた高結晶性 TiO_2 膜が初めて作製された^[63]。 TiF_6 を前駆体として用いた場合は、次式のような平衡反応式になる。 H_2SiF_6 と同様に、ホウ素によって平衡反応を制御している。



その後、 SiO_2 と同様に焼成温度、ホウ素の添加量などの最適化が行われ、水晶振動子 (QCM)

や電界放出走査型電子顕微鏡などで成長過程がモニタリングされた。しかし TiF_6 を用いた場合、条件によってはアモルファスやルチル相などが形成される。さらに、ホウ素という不純物を加えることで、反応が遅くなることも問題点としてあげられる。

そこで、同大学の H. Imai らは、 TiF_4 を前駆体として用いて作製した TiO_2 膜がすべての条件でアナターゼ相を有することを発見した^[54]。 TiF_4 を用いた場合、ホウ素などの添加物は必要なく、製膜後すぐに揮発する NH_4OH で pH を調整するのみで結晶成長を制御することができる。 TiF_4 を用いた場合の平衡反応式を Fig. 2.9 に示す。重縮合反応（加水分解を繰り返し行う反応）によって、 TiF_4 は最終的に $\text{Ti}(\text{OH})_4$ まで分解され、その後、脱水反応により Ti-O-Ti 結合を形成する。実際には、加水分解と脱水反応は同時に生じているが、今回は簡単のためにこのような表記をした。基材に対しても同様に、基材表面に存在する OH 基と TiO_2 が脱水反応することによって、基材と TiO_2 膜は結合すると考えられているが、実際にはガラス基板上に製膜すると剥離してしまう。これは Ti-O-Ti（共有結合結合半径：1.36 Å）と Si-O-Si（共有結合結合半径：1.17 Å）の結合間の距離が異なるためであると考えられる。

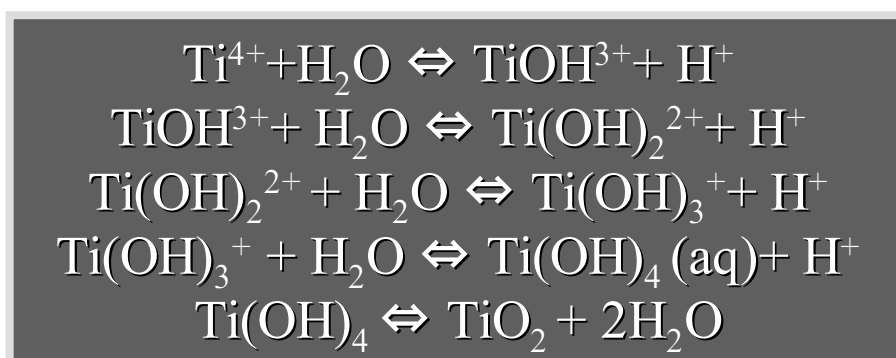


Fig. 2.9. Hydrolysis reaction formula of TiF_4 in solution to produce TiO_2 .

NH_4OH は HF と反応して NH_4F を生成するため、中和反応及びこの反応により、ホウ素を加えたときと同様に平衡反応がル・シャトリエの法則により右方向にシフトする。この後、H. Imai らはより安価な前駆体溶液で高結晶性 TiO_2 膜を作製することを試み、非常に安価な TiOSO_4 を用いて高結晶性 TiO_2 膜の作製に成功した^[55]。

当研究室では従来から TiF_4 を用いた LPD 法で TiO_2 膜を作製しており、 TiF_4 は高結晶性の TiO_2 膜が作製できることを確認しているが、 TiOSO_4 を用いて作製した膜は再現性が良くなかった。よって、本研究では TiF_4 溶液に浸漬することで高結晶性 TiO_2 膜を製膜した。Fig. 2.10 に TiO_2 前駆体溶液として TiF_4 溶液を用いた場合の化学溶液析出法の模式図を示す。

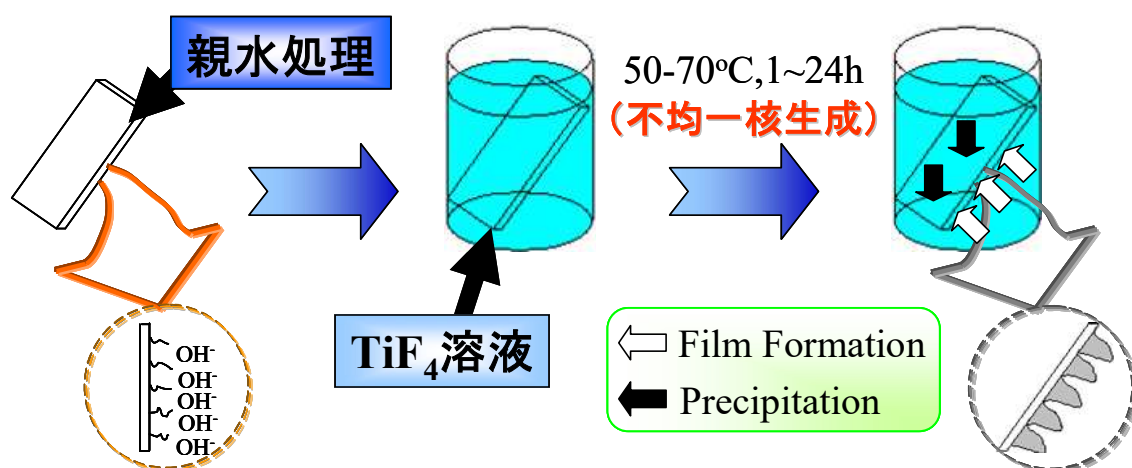


Fig. 2.10. Illustration of liquid phase deposition technique.

結晶成長において過飽和度が非常に重要なファクターになっており、LPD 法においても同様である。よって、LPD 法における反応速度は、 TiF_4 溶液濃度、pH、反応温度に影響される。pH に大きく影響を受けるのは、 TiF_4 がホウ酸などの添加物を加えずに pH のみで平衡反応を調整しているためである。本検討では、当研究室での実績を基にアナターゼ相が得られる条件である $[\text{TiF}_4] = 0.04 \text{ M}$ 、溶液 pH 1.8-2.4、反応温度 40-80 °C で検討した。上記条件では均一核生成も一部生じるため、 TiO_2 膜を形成する面を下にして傾けて溶液に浸漬し、裏面にはマスキングテープを張った。

LPD 法は従来よりも優れた TiO_2 膜を製膜できる魅力的な方法である。しかしながら、今回用いた LPD 法は不均一核生成により基板上に TiO_2 膜を成長させる方法であるのにもかかわらず、基板の表面状態と結晶成長の関係についての詳細な報告はほとんどない。Ti (金属)^[65]、Fe^[66]、Polystyrene^[67]、2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid (AMPS)^[68]、PAH, PAA, PDDA, PSS (Polystyrene 微粒子)^[69]、polyamide^[70] 上に製膜できたかどうかを議論しているだけである。私が調べた限りでは、古くから研究されている SiO_2 に関しても、基板の影響についてしっかりと議論しているものは 1 本のみであった^[82]。以下に、 TiO_2 膜の成長に対する基板の影響について議論している研究報告について述べる。

- poly(ethylene terephthalate) (PET) 上にさまざまな SAM [aminopropyltriethoxysilane (APTES), octadecyltrichlorosilane (OTS), phenyltrichlorosilane (PTCS) など] を製膜し、その違いについて議論をしている。APTES, PTCS などの親水性の SAM 上や、親水化処理した表面上において TiO_2 膜が最もよく製膜でき、疎水性の SAM 上にはまったく製膜しなかった。また、その結果を利用して、 TiO_2 パターニング膜を作製している。成長過程は QCM でモニタリングし、表面状態はゼータ電位などを用いて評価している^[71-75]。

- スライドガラス上での TiO_2 核の成長を電界放出走査型顕微鏡や原子間力顕微鏡でモニタリングし、最適な条件を探索している。また、機械的に傷をつけた場合、傷のついた部分

に多く核が成長していると報告している（詳しい議論はなし）。さらに、化学的にエッチングした場合には、最も均一に核が成長していたと報告している^[76]。

・スルホン酸を末端に持つ SAM の側鎖の長さによる、密着性・核生成の違い、SAM 上と交互吸着膜 (PAH/PSS) 上での核生成の違いについて議論している。スルホン基上では核が成長しやすく、その理由はクーロン力によって TiO₂ クラスタが引き寄せられるからと考察している^[77]。

このように、基材の表面状態と核生成の関係について議論している報告は非常に少なく、また、ほとんどが有機物の SAM を用いたもの留まっている。LPD 法は、低温・安価・簡便・低環境負荷なウェットプロセスであり、複雑な基板上に高結晶性、すなわち共有結合によって強固に結合した微細凹凸構造を有する TiO₂ 膜を作製できるが、実用化されていない。その原因は、基板上に核成長する不均一核生成によって、TiO₂ 膜が形成されるにもかかわらず、実用的な応用にとって非常に重要な膜の密着性が低いためであると考えられる。よって、本研究では基材上にバッファ層を導入し、その表面状態（膜の組成）を変えることによって、密着性が高い膜を作製することを試みた。また、透明性の高い膜は工業上のニーズが高いにもかかわらず、透明性に関する報告はない。そこで、溶液組成を調整することによって、TiO₂ 膜の表面を構成する凹凸構造のサイズを制御し、高表面積な表面を維持したまま透明性を有する膜の作製も行った。詳細は後述する。

ウェットプロセスである交互吸着法及び化学溶液析出法は、常温・常圧下で容易に薄膜作製が可能であり、容器以上の大きな装置を必要とせず、扱える物質も豊富であり、低温・安価・簡便・低環境負荷な作製技術である。この 2 つの湿式法を組み合わせることによって、1 つの方法だけでは実現できない特性を持つ TiO₂ 膜が作製できると考えられる。

参考文献

- [1] 応用物理学会, 『薄膜作製ハンドブック』, 共立出版, 1991.
- [2] H. A. Durand, J. H. Brimaud, O. Hellman, H. Shibata, S. Sakuragi, Y. Makita, D. Gesbert, P. Meyrueis, *Appl. Surf. Sci.* 122/127 (1995) 86.
- [3] K. Miyashita, S. Kuroda, T. Ubukata, H. Kubota, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3877.
- [4] A. Sandell, M. P. Anderson, Y. Alfredsson, M. K. J. Johansson, J. Schnadt, H. Rensmo, H. Siegbahn, P. Uvdal, *J. Appl. Phys.* 92[6] (2002) 3381.
- [5] J. Musil, D. Herman, and J. Sicha, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24[3] (2006) 521.
- [6] P. R. McCurdy, L. J. Sturgess, S. Kohli, E. R. Fisher, *Appl. Surf. Sci.* 233 (2004) 69.
- [7] A. Sandell, M. P. Andersson, M. K. J. Johansson, P. G. Karlsson, Y. Alfredsson, J. Schnadt, H. Siegbahn, P. Uvdal, *Surface Science* 530 (2003) 63.
- [8] Z. Wang, X. Hu, *Thin Solid Films* 352 (1999) 62.
- [9] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev* 177 (1998) 347.
- [10] A. Matsuo, R. Gallage, T. Fujiwara, T. Watanabe, M. Yoshimura, *J. Electroceram.* 16 (2006) 533.
- [11] B. S. Richards, S. R. Richards, M. B. Boreland, D. N. Jamieson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22[2] (2004) 339.
- [12] G. Decher, J. D. Hong and J. Schmit, *Thin Solid Films* 210/211 (1992) 831.
- [13] G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232.
- [14] R. M. Bohmer, A. O. Evers, M. H. M. J. Scheutjens, *Macromolecules* 23 (1990) 2288.
- [15] E. J. Gebhardt, W. D. Furestenau, *Colloids Surf. A* 7 (1983) 221.
- [16] G. Decher, J. Schmitt, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 89 (1992) 160.
- [17] Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* 26 (1993) 5396.
- [18] T. Cassier, K. Lowack, G. Decher, *Supramol. Sci.* 5[3-4] (1998) 309.
- [19] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, *Langmuir* 21 (2005) 7558.
- [20] M. Michel, A. Izquierdo, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, *Langmuir* 21 (2005) 7854.
- [21] M. Ferreira, M. F. Rubner, *Macromolecules* 28 (1995) 7107.
- [22] W. B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules* 30 (1997) 2717.
- [23] D. Yoo, S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules* 31 (1998) 4309.
- [24] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules* 33 (2000) 4213.
- [25] M. Ferreira, J. H. Cheung, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* 244 (1994) 806.
- [26] J. H. Cheung, A. F. Fou and M. F. Rubner, *Thin Solid Films* 244 (1994) 985.
- [27] D. Yoo, A. Wu, J. Lee, M. F. Rubner, *Synthetic Metals* 85 (1997) 1425.

- [28] A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 79[10] (1996) 7501.
- [29] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, *Langmuir* 16 (2000) 5017.
- [30] J. Hiller, J. D. Mendelsohn, M. F. Rubner, *Nature Materials* 1 (2002) 59.
- [31] N. J. Geddes, E. M. Paschinger, D. N. Furlong, F. Caruso, C. L. Hoffmann, J. F. Rabolt, *Thin Solid Films* 260 (1995) 192.
- [32] F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* 13 (1997) 3422.
- [33] F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, H. Mohwald, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8523.
- [34] T. Cassagneau, F. Caruso, *Adv. Mater.* 14[22] (2002) 1629.
- [35] A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir* 17[13] (2001) 3779.
- [36] P. Schuetz, F. Caruso, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 207 (2002) 33.
- [37] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir* 18 (2002) 3370.
- [38] T. C. Wang, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Adv. Mater.* 14[21] (2002) 1534.
- [39] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* 15 (2003) 299.
- [40] Y. Miyazaki, S. Shiratori, *Thin Solid Films* 499 (2006) 29.
- [41] J. H. Kim, S. Shiratori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44[10] (2005) 7588.
- [42] J. H. Kim, S. Fujita, S. Shiratori, *Thin Solid Films* 499 (2006) 83.
- [43] J. H. Kim, S. H. Kim, S. Shiratori, *Sens. Actuators B* 102 (2004) 241.
- [44] J. W. Ostrander, A. A. Mamedov, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1101.
- [45] Z. Valtencir, F. Marystela, R. C. Ma'rcia, J. L. C. Carlos, T. B. De'borá, R. Z. Antonio, C. M. Wania, N. O. Jr. Osvaldo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3733-3737.
- [46] S. Takenaka, T. Yamada, H. Imai, S. Shiratori, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* 27[3] (2002) 525.
- [47] S. Takenaka, Y. Maehara, H. Imai, M. Yoshikawa, S. Shiratori, *Thin Solid films* 438 (2003) 346.
- [48] Y. Tsuge, T. Moriya, S. Shiratori, *Langmuir* 32 (2016) 7219–7227.
- [49] Y. Tsuge, K. Inokuchi, K. Onozuka, O. Shingo, S. Sugi, M. Yoshikawa, S. Shiratori, *Thin Solid films* 499 (2006) 396-401.
- [50] Y. Tsuge, Y. Moriyama, Y. Tokura, S. Shiratori, *Anal. Chem.* 88 (2016) 10744–10750.
- [51] Y. Tsuge, T. Moriya, Y. Moriyama, Y. Tokura, S. Shiratori, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 15122–15129.
- [52] H. Y. Byun, R. Vittal, D. Y. Kim, K. J. Kim, *Langmuir* 20 (2004) 6853.
- [53] K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W. S. Seo, W. J. Dressick, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2305.
- [54] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima and K. Tsukuma, *Thin Solid films* 351 (1999) 220.
- [55] S. Yamabi, H. Imai, *Chem. Lett.* 30 (2001) 220.

- [56] S. Yamabi, H. Imai, *Thin Solid Films* 434 (2003) 86.
- [57] S. Yamabi, H. Imai, *Chem. Mater.* 14 (2002) 609.
- [58] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Kuriyama, A. Sai, Y. Ohki, H. Imai, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23[3] (2005) 934.
- [59] S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi, A. Kajinami, *Chem. Lett.* 25 (1996) 433.
- [60] H. Imai, M. Matsuda, K. Shimizu, H. Hirashima and N. Negishi, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2005.
- [61] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2971.
- [62] S. Yamabi, H. Imai, K. Awazu, *Chem. Lett.* 31 (2002) 714.
- [63] S. Deki, S. Iizuka, A. Horie, M. Mizuhata, A. Kajinami, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 14 3127.
- [64] L. Kavan, M. Zukalova, M. Kalba, M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.* 151[8] (2004) A1301.
- [65] J. M. Wu, B. Huang, Y. H. Zeng, *Thin Solid Films* 497 (2006) 292.
- [66] J. Yu, H. Yu, C. H. Ao, S. C. Lee, J. C. Yu, W. Ho, *Thin Solid Films* 496 (2006) 273.
- [67] A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Lobmann, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3501.
- [68] A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Lobmann, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1058.
- [69] H. Strohm, P. Lobmann, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6772.
- [70] H. Strohm, M. Sgraja, J. Bertling, P. Lobmann, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1605.
- [71] J. Xiang, P. Zhu, Y. Masuda, K. Koumoto, *Langmuir* 20 (2004) 3278.
- [72] Y. Masuda, T. Sugiyama, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2643.
- [73] Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto, *Solid State Ionics* 172 (2004) 283.
- [74] Y. Gao, Y. Masuda, T. Yonezawa, K. Koumoto, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5006.
- [75] Y. Masuda, T. Sugiyama, W. S. Seo, K. Koumoto, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2469.
- [76] H. G. Yang, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12244.
- [77] H. Pizem, C. N. Sukenik, U. Sampathkumaran, A. K. McIlwain, M. R. De Guire, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2476.
- [78] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.* 135[8] (1988) 2013.
- [79] A. Hishinuma, T. Goda, M. Kitaoka, S. Hayashi, H. Kawahara, *Appl. Surf. Sci.* 48/49 (1991) 405.
- [80] C. J. Huang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 4622.
- [81] K. Awazu, H. Kawazoe, K. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* 151 (1992) 102.
- [82] T. Homma, *J. Non-Cryst. Solids* 187 (1995) 49.
- [83] S. Deki, Y. Aoi, J. Okibe, H. Yanagimoto, A. Kajinami, M. Mizuhata, *J. Mater. Chem.* 7[9] (1997) 1769.
- [84] T. Nakanishi, Y. Masuda, K. Koumoto, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 176.
- [85] H. Ohgi, T. Maeda, E. Hosono, S. Fujihara, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* 5[3] (2005) 1079.

- [86] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 405.
- [87] M. Uemura, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, *J. Am. Ceram. Soc.* 88[10] (2005) 2923.
- [88] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *J. Electroceram.* 6 (2001) 169.
- [89] 鶴田禎二, 『高分子物性の基礎』, 共立出版社, 1993.
- [90] 鶴田禎二, 『高分子集合体の形成と性質』, 共立出版社, 1993.
- [91] B. Kim, L. Chen, J. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, 1999, 32, 3964.
- [92] 高分子錯体研究会, 『高分子集合体』, 誠製本, 1983.
- [93] 土田英俊, 栗村芳寛, 中村晃, 重原淳孝, 金子正夫, 白井汪芳, 『高分子錯体の基礎(「高分子錯体」1)』, 株式会社学会出版センター, 1989.
- [94] 後藤芳彦, 『結晶成長』, 内田老鶴圃, 2003.
- [95] 佐藤清隆, 『溶液からの結晶成長』, 共立出版株式会社, 2002.
- [96] 黒田登志雄, 『結晶は生きている』, サイエンス社, 1989.
- [97] J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *Nature* 398 (1999) 495.
- [98] T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya, S. Sakka, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2279.
- [99] L. C. K. Liao, H. Chang, T. C. K. Yang, C. L. Huang, *J. Chem. Eng. Jpn.* 38[10] (2005) 813.
- [100] Y. Zhu, L. Zhang, L. Wang, R. Tan, L. Cao, *Surf. Interface Anal.* 32 (2001) 218.
- [101] A. Kay, M. Grätzel *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6272.
- [102] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, *Solar Energy* 80 (2006) 209.
- [103] H. Han, L. Zan, J. Zhong, L. Zhang, X. Zhao, *Mater. Sci. Eng. B* 110 (2004) 227.
- [104] Z. Wang, X. Hu, *Thin Solid Films* 352 (1999) 62.

第3章 金属イオン担持電解質高分子膜のナノ構造制御

電解質高分子膜は表面機能性材料として幅広く研究がなされており、潤滑膜^[1]、導電膜^[2-4]、抗菌膜^[5, 6]、ガスバリア膜^[7]、光学多層膜^[8]、触媒担持膜^[9]、防汚膜^[10]、センサ感応膜^[11-14]、フィルタ^[15,16]などの応用研究が行われている。特に、多孔質電解質高分子膜は屈折率が低く、高表面積であるため、光学材料^[17,18]、防曇コーティング^[19]、導電材料^[20]、ドラッグデリバリーシステム^[21]、滑液膜 (Slippery liquid infused porous surfaces, SLIPS)^[22,23]などに対する検討が盛んに行われている。前章で述べたように Decher らが検討を始めた交互吸着法 (LbL法)^[24,25]は高分子電解質膜を製膜する技術として有用な技術で、正に帯電したポリカチオンと負に帯電したポリアニオンを交互に積層することで均一で膜厚や構造、表面状態が制御された膜が常温常圧下で容易に得られる。また、LbL法は様々な原料を用いることができ、かつ膜中で無機ナノ粒子を *in-situ* 形成することもできる^[8,9,13,26-28]。しかし、膜中に金属イオンを担持した高分子金属錯体に応用した報告はほとんどない^[29]。

高分子金属錯体の錯体部は巨大分子に取り囲まれており、通常の低分子金属錯体とは異なった環境の中に局在している。高分子の高次構造や特性により a)金属錯体を担体に固定化できる、b)コンフォメーション効果により反応活性の選択性が向上できる、c)濃縮効果や環境効果により錯体の活性を促進又は抑制できるなどの特徴を有する^[30]。高分子金属錯体は広い意味での触媒として使用できるのはもちろんのこと、導電性を発現して各種電子・電気デバイスに応用できる可能性を秘めている。また、錯体を形成する高分子の特徴も付与できることから、高分子金属錯体の製膜技術を確立できると、複数の機能を併せ持つコーティング材料を創出することができる。

一方、LbL法で得られた弱高分子電解質膜は、製膜時に用いる弱電解質高分子溶液の pH の影響を強く受け、pH によって膜厚や構造を変えることができる^[31-33]。しかし、製膜時の弱電解質高分子溶液を pH 9.0 以上にした場合の溶液 pH と膜厚・構造の関係については詳細な報告はされていない。また、製膜後に高分子電解質膜を酸性溶液に浸漬すると多孔質化することも報告されている^[22, 34, 35]。この構造変化はクーロン力で結合していた高分子電解質間の結合が切れ、高分子が再配列するためであると考えられている。電解質高分子膜はアルカリ溶液に浸漬しても多孔質構造になることが報告されており^[36, 37]、これは電気的な相互作用の低下に伴い、高分子電解質またはカウンターイオンが膜中から脱離するために生じると推定されている。pH による構造変化に関する報告は多数あるが、本研究で新たに発見した金属イオンが関与した反応誘起型相分離^[38-41]を用いた多孔質化については私が

調べた限り、全く報告されていない。

本章では検討が不十分な pH 9.0 以上の領域について調査を行った。pH 9.0 以上の場合ポリアニオンは 100%解離していて、ポリカチオンはほとんど解離していない。アミノ基を有するポリカチオンの場合、pH 9.0 以上では未解離のアミノ基を多数有する。未解離のアミノ基は金属イオンと配位結合することが知られており、金属イオンを配位結合で保持できる電解質高分子膜（高分子金属錯体膜）が作製できると考え、作製した LbL 膜をアミノ基と配位結合する（アンミン錯体を形成する）金属イオンに浸漬する検討を行った。酸化物ナノ粒子とは異なり、高分子金属錯体中の金属イオンはより安定な配位子と配位子交換する。その配位子交換反応を用いることで選択的に分子と結合させることができ、ガス検出器やフィルタ等に应用できる可能性がある。また、金属イオンの反応性や触媒活性を利用した触媒担持膜にも応用することができ、その材料を多孔質化できれば表面積が増加し、その効果を促進できるであろう。常温・常圧下で様々な基材に高分子電解質を製膜可能な LbL 法を用いて作製した高分子金属錯体コーティングは、金属錯体と高分子の特性を複合化することができるため、医療、電気・電子デバイスや建材・自動車・船などの様々な分野で使用できる技術になると考えられる。

3.1. 実験方法

弱電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、分子量 250,000 と 25,000、Fig. 2.3(a)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(acrylic acid) (PAA、分子量 120,000-200,000 と 58,000、Fig. 2.3(b)) (Polyscience) を用いた。強電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA、分子量 200,000-350,000、Fig. 2.3(c)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt) (PSS、分子量 70,000、Fig. 2.3(d)) (Aldrich) を用いた。in-situ 膜質量分析の際に使用した水晶振動子 (QCM) の表面は親水性が低く、PAH と PAA の LbL 膜が均一に製膜されないため、PDDA と PSS の LbL 膜をバッファー層として QCM に積層した後、PAH と PAA を積層した。いずれの溶液も 18.2 M Ω の超純水を用いて濃度 10^{-2} M に調製した。PAH、PAA 水溶液の pH は、水酸化ナトリウムを用いて、それぞれ pH 4.1-12.0・pH 3.6-11.5 に調整した。強電解質ポリマーである PDDA、PSS 水溶液は、pH によってポリマーの形状が変化しないため pH は未調整のまま用いた。また、1 M の KOH 水溶液 40 ml と 2-propanol (以後 IPA、Wako) 60 ml を混合したもの (KOH 溶液) をシリコン基板及び QCM の表面洗浄に用いた。

基板には、スライドガラスとシリコン基板 (FT-IR 測定用)、10 MHz AT カット金電極 QCM (in-situ 膜質量分析用) を用いた。QCM は片面のみに製膜できるよう、シリコンシール材

で片面を保護した。スライドガラスは純水で 10 min 超音波洗浄した。QCM は KOH 溶液で 2 min、純水で 5 min×2 回、超音波洗浄したものを使用した。

洗浄したガラス基板・シリコン基板及びバッファー層を製膜した QCM の上に、余分に付着した電解質高分子を取り除くためにリンスを挟みながら、質量制御型交互吸着膜自動作製装置 (Tsubakimoto chain Co., Nano film maker) を用いて、電解質高分子を製膜した。PAH、リンス×3、PAA、リンス×3 の順に浸漬したものを 1 bilayer とした。電解質高分子水溶液への吸着時間は PAH、PAA とともに 15 min とし、超純水で 2 min、1 min、1 min と 3 回に分けてリンスした。n bilayers 積層した LbL 膜 (n=0.5-15) は、N₂ブローによって余分な純水を除去し、60 °C 30 min 乾燥した。QCM のバッファー層として用いた PDDA/PSS 膜については同様の方法で PAH/PAA 膜を積層する前に 3 bilayers 積層した。

この LbL 膜を 1-10 mM の金属イオン水溶液 (酢酸銀、酢酸銅、硫酸銅、酢酸亜鉛、硫酸マンガン、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸カリウム) に 6 h 浸漬して N₂ブローによって余分な溶液を除去した。

作製した LbL 膜の構造を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、Hitachi、S-4700 と FEI Company、Sirion) とレーザー顕微鏡 (KEYENCE、VHX-1000) を用いて観察した。試料の膜厚はエリプソメータ (Auto SE、Horiba) で測定した。細孔径は Image-J (NIHimage) を用いて測定した。作製した膜の表面状態及び組成は光電子分光装置 (XPS、JEOL、JPS-9010TR、MgK α 、帯電補正:C1s 285.0) を用いて分析・評価を行った。シリコン基板上に作製した膜の分子の官能基や結合状態はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、Bruker、Alpha-T、透過法) を用いて分析・評価した。

3.2. 電解質高分子膜の厚膜化と多孔質化

LbL 法は多くの基礎検討・応用検討がこれまでになされてきているが、製膜時の弱電解質高分子溶液を pH 9.0 以上にした場合の溶液 pH と膜厚・構造の関係については詳細な報告はされていない。また、pH 9.0 以上で PAH は未解離のアミノ基を多数有するため、金属イオンを配位結合で保持できる電解質高分子膜が作製できると考え、電解質高分子膜の膜厚と製膜時の高分子溶液の pH の関係と各条件で作製した膜をアミノ基と配位結合する銀イオン水溶液に浸漬する検討を行った。まず、製膜時の高分子溶液の pH を 4.1-12.0 (PAH)、3.6-11.5 (PAA) の範囲で変化させた際の高分子電解質膜の膜厚を Fig. 3.1 に示した。積層数は 15 bilayer に固定した。

Fig. 3.1(a)より、PAH の pH が高くなるにつれて膜厚が増加し、PAH の pH を 11.5 に調整して作製した高分子電解質膜のみ、その他の pH 条件と比べて膜厚が非常に厚いことが明ら

かになった。また、PAA の pH に対しては中性 (pH 6.0-9.0) に調整した場合の膜厚が薄く、より酸性とアルカリ性になるにつれて、膜厚が増加する傾向があった。ただし、PAH の pH を変化させた場合の方が PAA の pH を変化させた場合よりも劇的に膜厚が変化している。さらに詳細に関係を調べるために、PAA の pH を 9.0 に固定して PAH の pH を変化させた (Fig. 3.1(b))。その結果より、PAH の pH が 10.0-11.5 の範囲のみ、膜厚が非常に厚くなることが明らかになった。

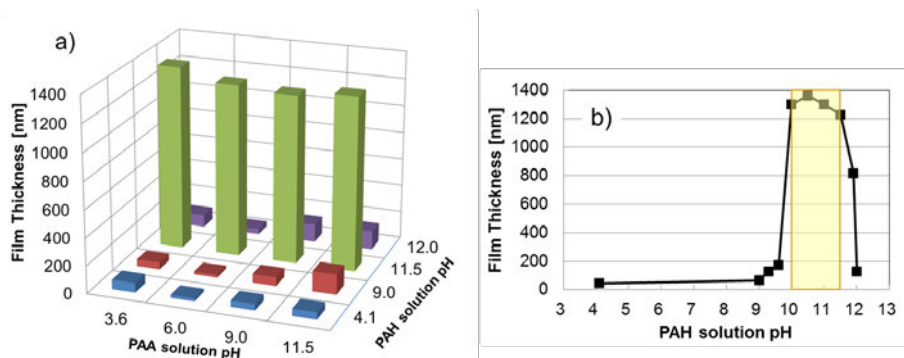


Fig. 3.1. Relationship between film thickness of 15 bilayers and pH of the polyelectrolyte solution: (a) film thickness as a function of PAH and PAA solution pH and (b) film thickness of (PAH/PAA)₁₅ films fabricated with the pH of the PAA solution set at 9.0 and a varying PAH solution pH.

次に、水晶振動子 (QCM) による in-situ 膜質量分析の結果を Fig. 3.2 に示す。Sauerbrey の式より^[33, 43]、QCM の周波数変化は QCM に吸着した物質の質量と比例する。この原理を用いて、本研究で作製した PAH と PAA の交互吸着膜の各層の膜吸着量を相対的に比較した。Gordon/Kanazawa の理論より^[44-46]、水中での周波数変化については溶液の粘度と密度が影響し、水中での in-situ 測定結果の方が空気中での結果よりも少し絶対値が大きくなるが、相対比較することはできる。また、吸着量測定は厚膜化する条件である PAH の pH 11.5.0、PAA の PAH の pH 9.0 と、厚膜化していない条件である PAH の pH 9.0、PAA の PAH の pH 9.0 の 2 条件で行った。

Fig. 2.4 の PAH と PAA の解離曲線 (この結果は先行研究⁴⁷ とほぼ一致) より、高アルカリ性では弱高分子塩基である PAH はほとんど解離せず、弱高分子酸である PAA は完全に解離する。よって、多くの正電荷を有する PAA に対して解離度が低い PAH がクーロン力で結合し、電荷がなくなるまで吸着するため、PAA よりも PAH の方が多く積層される。QCM による in-situ 膜質量分析の結果 (Fig. 3.2) から、厚膜化した (PAH11.5/PAA9.0)_n 膜の方が厚膜化しなかった (PAH9.0/PAA9.0)_n 膜よりも PAH の含有率が高いことが明らかになった。

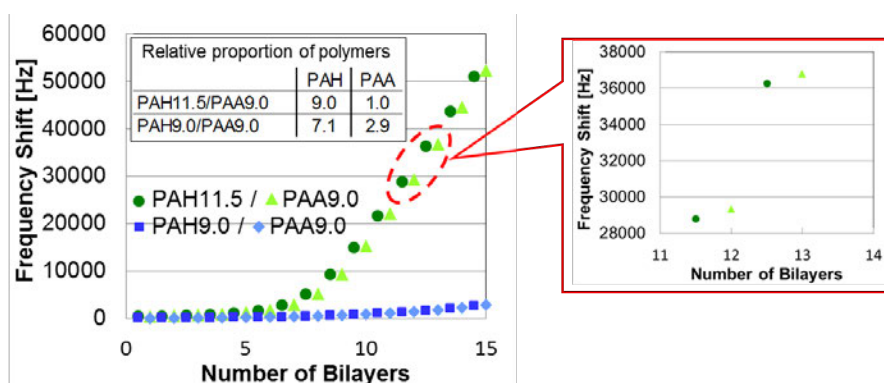


Fig. 3.2. Frequency shift against bilayer number for QCM measurements performed in PAH and PAA solution at 25°C, and relative proportions of PAH and PAA in the polyelectrolyte film.

また、解離曲線より pH 10-11.5 の溶液条件では PAA は完全に解離し、溶液中で電荷反発によりポリマー同士が反発して分散している。しかし、PAH はほとんど解離しておらず、一般的なポリマーと同様にポリマー同士が絡み合い、ある一定の大きさを持つ凝集体を溶液中で形成している。この厚膜化は PAH と PAA の分子量が高くないと起きないことも分かっており、分子同士の絡み合いによって、さらに PAH の付着量が増加したことも厚膜化に影響していると考えられる。よって、この厚膜化は解離度の高い弱高分子酸に対して多数の解離度の低い弱高分子塩基（解離度：1-14%）と結合し、かつ高分子の絡み合いによってその量が増えることにより生じたと推定される。PAH を pH 12.0 に調整して製膜した膜の膜厚が薄いのは PAH が全く解離していないため、PAA との電荷相互作用が働かず、PAH が積層されなかったためと考えられる。

厚膜化した条件では、LbL 膜中に未解離の PAH を多く含むことが明らかになったため、(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を銀イオン水溶液に浸漬する検討を行った。1mM 酢酸銀水溶液に浸漬する前後の表面・断面 FE-SEM 像を Fig. 3.3 に示した。さらに、Fig.3.4 に酢酸銀に浸漬前後の(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の写真とその膜の溶液を完全に除去する前の湿潤した状態でのレーザー顕微鏡像を示す。

Fig. 3.3 より酢酸銀水溶液に浸漬する前の膜は、表面が平らで膜内部も緻密であるが、浸漬後の膜は表面にも膜内部にも細孔が形成されていることが明らかになった。Fig.3.4 より、酢酸銀水溶液に浸漬している間にすでに多孔質化に伴う膜の白化が見られ、湿潤した状態でも細孔が形成されていることが明らかになった。

厚膜化条件で作製した LbL 膜を銀イオン水溶液に浸漬すると多孔質化することが明らかになったため、製膜時の高分子溶液の pH を 4.1-12.0 (PAH)、3.6-11.5 (PAA) の範囲で変化させて作製した高分子電解質膜を 1mM 酢酸銀水溶液に浸漬した膜が多孔質化するかどうか検討を行った。その結果を Table 3.1 に示した。積層数は 15 bilayer に固定した。構造は FE-SEM で確認し、多孔質化していたものを”Porous”、していなかったものを”Dense”と記載した。

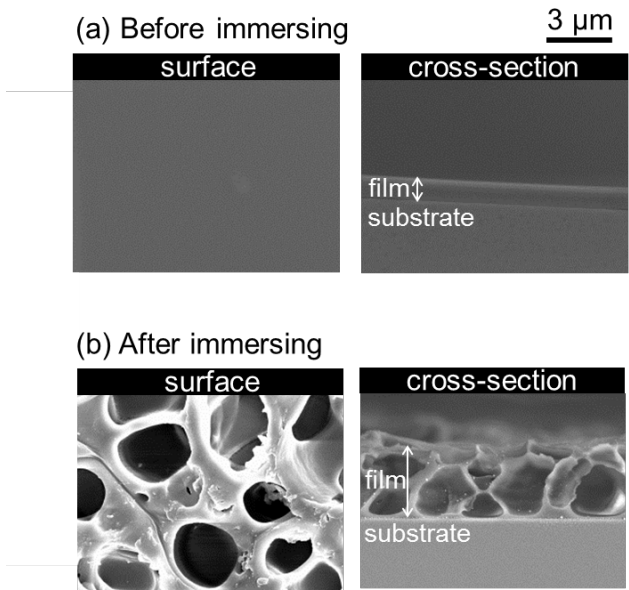


Fig. 3.3. FE-SEM surface and cross-sectional images of (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film immersed in the 1 mM silver acetate aqueous solutions (a) before immersion and (b) after immersion.

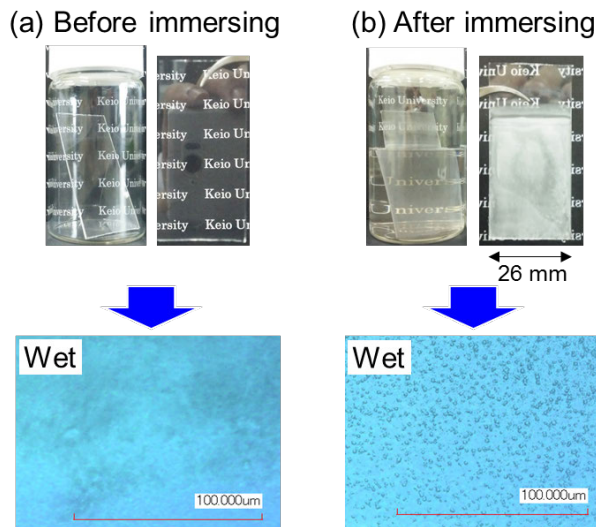


Fig. 3.4. Photograph of wet (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films on glass substrate and it in solution and laser microscope images of wet (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films before and after immersion in 1 mM Ag⁺ solution.

Table 3.1 より、厚膜化した pH 条件 (pH 10.5-11.5) のみ多孔質化することが明らかになった。1mM 酢酸銀水溶液の pH は 6.2 であった。純水を pH 6.2 に調整した溶液に浸漬しても構造変化しなかったことより、従来から報告されている pH によってポリマーの解離状態が

変わって多孔質化する現象^[22, 34-37, 42]とは要因が異なることが明らかになった。

次に、多孔質化する条件を更に調査するために 1mM 酢酸銀水溶液に浸漬する前後の bilayer 数を変えた(PAH11.5/PAA9.0)_n 膜の表面・断面 FE-SEM 像を Fig. 3.5 に示した。

Table 3.1. Relationship between polyelectrolyte solution pH and structure of PAH/PAA film immersed in a silver acetate aqueous solution.

		pH of PAA			
		3.6	6.0	9.0	11.5
pH of PAH	4.1	Dense	Dense	Dense	Dense
	9.0	Dense	Dense	Dense	Dense
	10.0	-	-	Dense	-
	10.5	-	-	Porous	-
	11.5	Porous	Porous	Porous	Dense
	11.9	-	-	Dense	-
	12.0	Dense	Dense	Dense	Dense

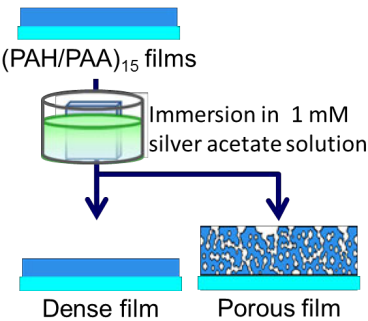
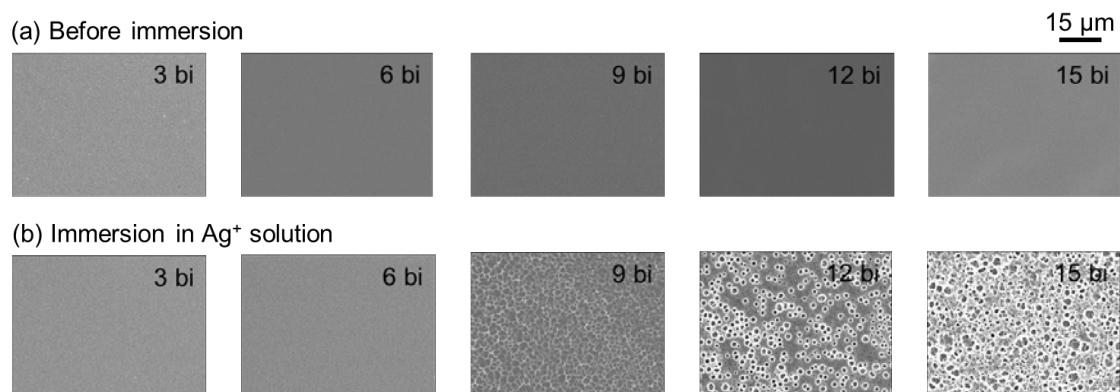



Fig. 3.5. FE-SEM surface images of (PAH11.5/PAA9.0)_n film (n=3,6,9,12,15) immersed in the 1 mM silver acetate aqueous solutions (a) before immersion and (b) after immersion.

Fig. 3.5 より 9 bilayer 以上の膜のみ構造変化していることが明らかになった。12、15 bilayers については細孔が形成されていたが、9 bilayers については表面のみ構造変化していた。Fig. 3.2 の QCM による in-situ 膜質量分析の結果より、膜成長速度が 8 bilayers を境に変化している。このように LbL 膜が 2 段階に成長する現象について、G. Ladam らが詳細に検討している^[48, 49]。7-9 bilayer までは基板の影響を強く受けるため、膜が層状ではなく、不均一に成長するため膜成長が遅く、7-9 bilayer 以降は層状に膜が成長し、膜質量（膜厚）も線形に増加する。この要因として、無機物であるガラス基板の上に性質の全く異なる有機物（電解質高分子）を自発的に付着させるため、基板との界面では均一に付着できないことが考え

られる。特に、ポリカチオン (Poly(allylamine hydrochloride)、PAH) の場合、pH 9.0 以上ではほとんど解離しておらず、その少しプラスに帯電した PAH から親水化処理した基板 (マイナスに帯電) に積層し始めるため、更に基板の上に均一に製膜されない。よって、Fig. 3.6 に示すように初期は島状に付着した隙間を埋めるように、電解質高分子が付着し (PAH と PAA の混相を形成し)、本研究の条件では 8 bilayers 程度で島状の構造がなくなり (基板表面を完全に覆い)、ポリカチオンとポリアニオンが交互に積層されるようになる。この不均一成層領域と層状成長領域では膜中でのポリマーの分布も異なる。次章で詳細は述べるが、接触角の測定結果からも、初期成長領域では接触角が安定せず混相が形成されていて、安定成長領域では接触角が交互に変化して層状に成長していることが示唆されている。初期成長領域 (8 bilayers 以下) では、PAH の周囲に PAA が混在している (混相を形成している) ため、配位結合を形成しても構造変化が生じにくく、多孔質化しなかったのであろう。層状成長領域 (9 bilayers 以上) では PAH と PAA が層状に積層されるため、PAH が多い部分では配位結合により PAH が高分子量化しやすく、反応誘起型相分離によって多孔質化が生じたと考えられる。反応誘起型相分離の詳細については後述する。さらに、次章で記述しているが、多孔質しなかった膜についても銀イオンが担持されていることが QCM 及び XPS の測定結果が分かっており、本研究の手法を用いると、積層数を変えることで金属イオンが担持された緻密な膜も多孔質な膜も作製することができる。この現象を利用して多孔質材料が不向きな用途に対しては、平滑な or 表面に凹凸がある金属イオンを含有した膜 (9 bilayers 以下) を本研究では使用した。

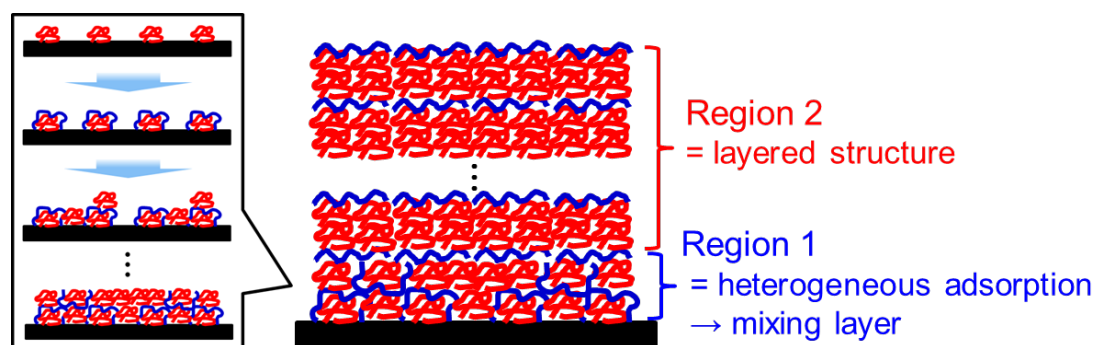


Fig. 3.6. Schematic diagram of polyelectrolyte multilayer films prepared by LbL method.

これらの結果より、a)ある特定の pH 条件で未解離のアミノ基を多く有する厚膜の LbL 膜が得られること、b)その条件で作製した LbL 膜 (9 bilayers 以上) のみ多孔質化するため、未解離のアミノ基を多く有する層が多孔質化には必要であること、c)多孔質化は酢酸銀溶液浸漬中に進行していて酢酸銀溶液中ですでに細孔が形成されていることが明らかになった。

3.3. 金属イオンによる多孔質化の要因究明

多孔質化の要因を更に調べるために、様々な金属イオン水溶液（特にアミノ基と配位結合するもの[銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン]）に浸漬した場合の膜構造の変化を確認した。(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜を 1mM の金属イオン水溶液（酢酸銀、酢酸銅、硫酸銅、酢酸亜鉛、硫酸マンガン、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸カリウム）に浸漬した後の交互吸着膜が多孔質化したかどうか纏めた結果を Table 3.2 に示した。構造は FE-SEM で確認し、多孔質化していたものを”Porous”、部分的に細孔があったものを”Partially porous”、多孔質化していなかったものを”Dense”と記載した。また、1mM 酢酸銀・酢酸銅・硫酸銅・酢酸亜鉛水溶液に浸漬する前後の(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜の表面・断面 FE-SEM 像を Fig. 3.7 に示した。本検討で用いた全ての金属イオン水溶液は pH 5.4-6.9 であり、従来から報告されている pH 変化によって生じる多孔質化とは異なる。

Table 3.2 より、Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺のみ構造変化し、Zn²⁺については部分的に構造変化することが明らかになった。これらの金属イオンの共通点はアミノ基と配位結合する点である。よって、今回の多孔質化がアミノ基と金属イオンの配位結合が原因であることが推定された。Zn²⁺のみ部分的に構造変化した要因について考察した。Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺のアンミン錯体の安定度定数は 10.73、4.70、5.50 であり、Cu²⁺、Ag⁺、Zn²⁺の水酸化物イオンの安定度定数は 6.55、2.30、5.20 である^[50-53]。安定度定数が大きいほど、その状態が安定である。また、金属イオンは水溶液中では水酸化物イオンとして存在する。すなわち、Cu²⁺、Ag⁺についてはアンミン錯体の方が水酸化物イオンよりも 2 倍程度安定度定数が大きく、これらのイオンはアンミン錯体でいる方が安定である。一方、Zn²⁺はアンミン錯体と水酸化物イオンの安定度定数がほとんど変わらないため、LbL 膜中のアミンと錯体を形成せずに水溶液中で水酸化物イオンとして留まるイオンが多いため、構造変化が部分的になったと推定される。

一方、Fig. 3.7 より得られた多孔質膜の細孔径は硫酸銅が 1.63±0.82 μm、酢酸銅が 1.02±0.38 μm、酢酸銀が 0.99±0.43 μm となり、カウンターイオンを変えても、構造に大きな違いはなかった。金属イオンのカウンターイオンが SO₄²⁻は場合、SO₄²⁻はイオン会合定数が低く、金属イオンのカウンターイオンが PAA 中の RCOO⁻に置換されることは考えられない。また、カウンターイオンが SO₄²⁻と CH₃COO⁻の場合で構造がほとんど変わらないこと及び、PAA 中の RCOO⁻は膜中の濃度が低く、かつポリマー中に固定化されているため、置換しづらいことより、CH₃COO⁻から PAA 中の RCOO⁻へのカウンターイオンの置換もほとんど起きていないと推定される。よって、金属イオンのカウンターイオンは多孔質化に関与しておらず、膜中には金属イオンのカウンターイオンとして SO₄²⁻又は CH₃COO⁻が含まれていると考えられる。金属イオンの種類の違いが構造に与える影響について、詳細は後述する。

Table 3.2. Relationship between ionic species and structure of PAH/PAA film immersed in several metal ion aqueous solutions, and schematic representation of the interaction between metal ion and amino group of polyelectrolyte.

		Counter Ion	
		CH ₃ COO ⁻	SO ₄ ²⁻
Metal Ion	Cu ²⁺	Porous	Porous
	Ag ⁺	Porous	-
	Zn ²⁺	Partially porous	-
	Mn ²⁺	-	Dense
	Na ⁺	Dense	Dense
	K ⁺	Dense	Dense

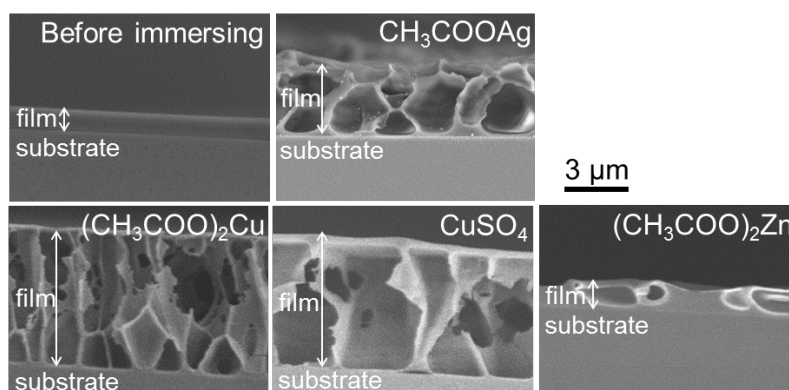


Fig. 3.7. FE-SEM cross-sectional image of (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film immersed in several metal ion aqueous solutions (a) before immersion, (b) 1 mM (CH₃COO)₂Cu, (c) 1 mM CuSO₄, (d) 1 mM CH₃COOAg, and (e) 1 mM (CH₃COO)₂Zn.

これらの結果より、アンミン錯体を安定的に形成する金属イオンのみ構造変化することが実験的に明らかになったため、その化学結合状態を確認するために、(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜を 1mM の酢酸銀 or 酢酸銅水溶液に浸漬した膜の XPS と FT-IR 解析を行った。その結果を Fig. 3.8 と Fig. 3.9 に示す。

XPS とは、X 線によって励起・放出される光電子を測定することにより、固体表面の分析を行う装置である。発生した光電子の電子エネルギー分布を測定することにより物質の内殻や価電子帯の情報を得ることができ、元素の結合エネルギーを測定できるため、元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している元素の状態・環境によりその値は微妙に変化するため、その化学シフトを測定することによって元素の状態分析も可能である。分析で用いられる電子のエネルギーは 30-3000 eV の範囲にあり、このようなエネルギーを持つ電子は固体との相互作用が強く、スペクトル上でピ

ークとして観測される電子、すなわちエネルギーを失うことなく固体中から真空中まで脱出できる電子は表面近傍数 nm 程度（深くても 10 nm）のものに限定される。さらに、導電性の低い材料の場合、電子ビームにより表面が帯電し、ピーク位置にずれが生じる。そこで、本研究ではカーボン (C) を用いて、チャージ（帯電）の仕方などによって生じたピークの位置のずれを補正した（帯電補正:C1s 285.0）。補正後のピーク位置が文献値とも一致しているため妥当性があると考えられる。

FT-IR とは赤外分光法の一つで、分子を構成している原子間の振動や回転運動に伴う赤外線吸収を利用して化合物の構造や官能基の状態を推定する分析手法である。各官能基の既知の吸収パターンに照らし合わせて、含まれる官能基を同定し、官能基が他の物質と相互作用している場合はスペクトルが低波数側にシフトする。ガラスは赤外線を吸収するため、赤外吸収の少ないシリコンウェハを基板として用いることが多い。透過方式を用いた場合、サンプルを透過した赤外光を検出・解析するため、膜全体の情報が得られる。

Fig 3.8 の XPS 測定の結果より、酢酸銀水溶液に浸漬することで銀($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$)スペクトルが検出された。酢酸銅についても同様に銅($2p_{3/2}$)のスペクトルが浸漬後のみに検出された。さらに、銀については Ag のピーク位置 (368.3 ± 0.1 eV) よりも低エネルギー側にシフトしていることが確認された。このピーク位置は Ag^+ (367.9 ± 0.1 eV) のピーク位置と一致しており、XPS 測定結果からも LbL 膜中で銀が Ag^+ として存在することが示唆された^[54, 55]。また、銅イオンも同様に Cu (Cu^+) のピーク位置 (933.8 ± 0.1 eV) ではなく、 Cu^{2+} (932.4 ± 0.1 eV) に検出されており、LbL 膜中で銅が Cu^{2+} として存在することが示唆された^[56, 57]。

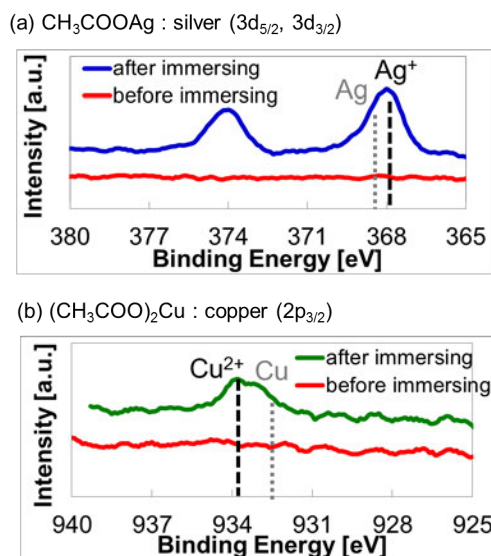


Fig. 3.8. XPS spectra in the silver ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) and copper ($2p_{3/2}$) binding energy ranges for $(PAH11.5/PAA9.0)_{15}$ film immersed in metal ion aqueous solutions (a) 1 mM CH_3COOAg and (b) 1 mM $(CH_3COO)_2Cu$.

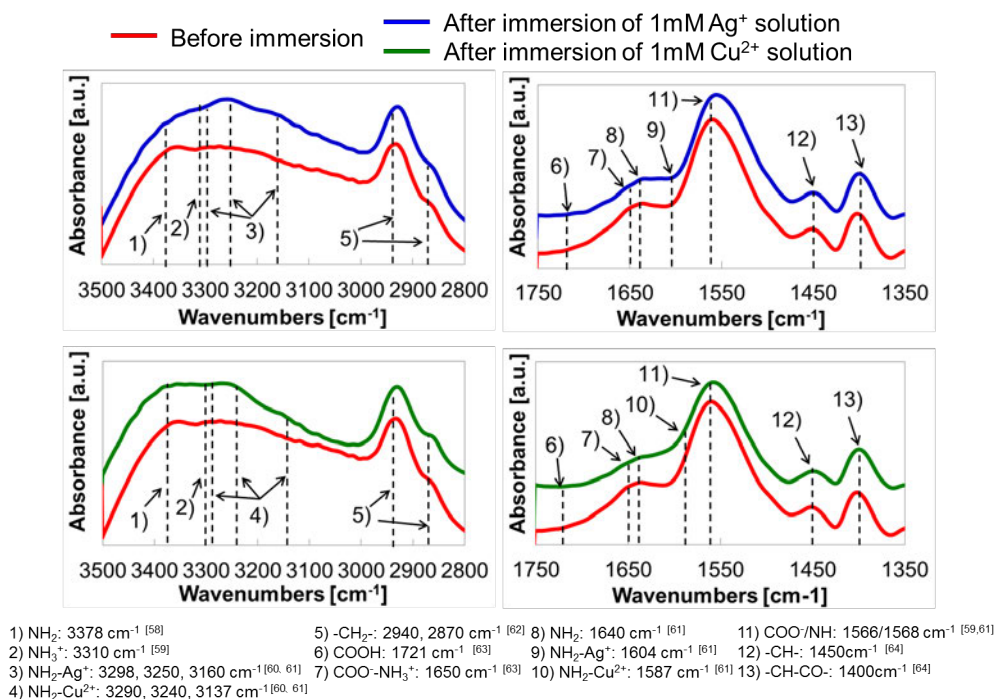


Fig. 3.9. FT-IR spectra of (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film immersed in metal ion aqueous solutions (a) 1 mM CH₃COOAg and (b) 1 mM (CH₃COO)₂Cu.

Fig. 3.9 の FT-IR 測定の結果より、アミノ基由来のピーク (3360 cm⁻¹) がアミノ基と金属イオンの結合由来ピーク (Ag⁺: 3260 cm⁻¹, 3160 cm⁻¹, Cu²⁺: 3250 cm⁻¹, 3140 cm⁻¹) にシフトしていた。これは、錯体形成で一般的にみられるスペクトルの低波数側へのシフトであり、錯体との π 結合に電子が流れ込み、N-H の結合長が伸びることによって生じる。この結果からもアミノ基と金属イオンが配位結合していることが示唆された。Cu²⁺のピークシフトが大きいのは、Cu²⁺の安定度定数が大きく、より安定なアンミン錯体を形成することが要因であると考えられる。また、1350-1750 cm⁻¹ については複数のピークが重なり合うため明確には言えないが、アミノ基由来のピーク (1640 cm⁻¹) についても同様にアミノ基と金属イオンの結合由来ピーク (Ag⁺: 1604 cm⁻¹, Cu²⁺: 1587 cm⁻¹) にシフトしている可能性が高い。解離したカルボキシル基とアミノ基のイオン結合由来のピーク (1650 cm⁻¹) が小さくなっているため、新たに配位結合が形成される際に、イオン結合が切れている可能性もある。さらに、未解離のカルボン酸由来のピーク (1721 cm⁻¹) は検出されなかったことよりカルボキシル基はすべて解離していること、金属イオン水溶液に浸漬前後で各電解質高分子の主鎖のスペクトル (2940 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹) 及びカルボキシル基由来のスペクトル (1400 cm⁻¹) に変化がなかったことも明らかになった。

金属イオンはカルボキシル基とイオン結合を形成する可能性もあるが、金属イオンと各元素の結合のしやすさは P > S > N > O の順であると言われており^[65]、カルボキシル基と金

属イオンが結合している可能性は低い。また、吸着水由来のピークは 3600 cm^{-1} 、 3400 cm^{-1} 、 3200 cm^{-1} に観察されるが、浸漬前後で吸着水のピークに変化は見られなかった^[66]。

これらの結果より、新たに形成された金属イオンとアミノ基の配位結合によって多孔質化が生じたと推定され、分子量が大きい電解質高分子のみでこの現象が起きていることから、配位結合によって高分子量化した電解質高分子が水中で不溶化（相分離）し、膜中で分離した水を乾燥により取り除くことで、その部分（水があった部分）が空隙となり、多孔質化したと推定される。このような現象を反応誘起型相分離という。反応誘起型相分離では、相分離速度と反応速度の関係により、細孔径が変化することが知られている。そこで、次の項では架橋剤である金属イオン濃度を変えた場合に細孔径がどのように変化するか確認した。

3.4. 電解質高分子膜のナノ構造制御

(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を浸漬する金属イオンの種類 (Cu^{2+} 、 Ag^+) 及び濃度 (1、4、10 mM) を変えた場合の浸漬後の膜構造の断面構造を Fig. 3.10 に示す。

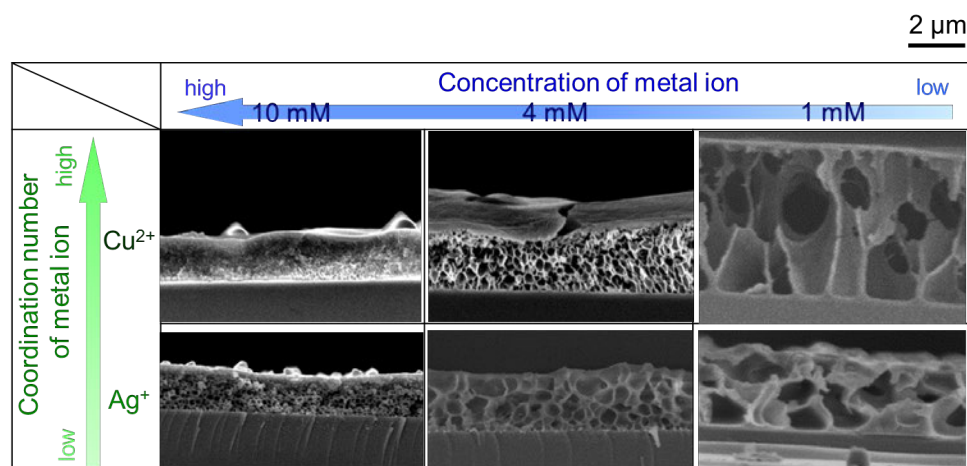


Fig. 3.10. Cross-sectional FE-SEM images of porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films immersed in 1, 4, and 10 mM copper or silver acetate solutions.

Fig. 3.10 より、金属イオン濃度が濃くなるにつれて細孔径が小さくなり、 Ag^+ と比べて Cu^{2+} の方が濃度を濃くした場合の細孔径変化が大きいことが明らかになった。 Cu^{2+} を配位結合の架橋剤と用いた場合は、1 mM で $1.02 \pm 0.38\ \mu\text{m}$ 、4 mM で $150 \pm 101\ \text{nm}$ 、10 mM で $54 \pm 22\ \text{nm}$ となり、 Ag^+ を配位結合の架橋剤と用いた場合は、1 mM で $0.99 \pm 0.43\ \mu\text{m}$ 、4 mM で $379 \pm$

191 nm、10mM で 64 ± 31 nm となった。配位結合の架橋剤である金属イオン濃度が高くなると配位結合の反応速度は速くなる。よって、配位結合の反応速度が速くなるほど、細孔径が小さくなることになる。これは、反応誘起型相分離でよく見られる現象^[67]で、今回の多孔質化はこの相分離によって生じた可能性が高い。反応誘起型相分離は、架橋反応によって相分離を引き起こすことで以下の通り秩序構造を形成する。

- a) 架橋反応が進むと分子量増大に伴う相分離が発生
 - b) 相分離によって生じたドメイン間に合体が起こり、ドメインが成長
 - c) 架橋反応が更に進み、架橋密度がある臨界値を超えると、ドメインの成長が止まる
- 架橋速度が速い(架橋剤が多い)ほど、ドメイン成長初期でドメインの成長が止まり、形成された秩序構造が小さくなる。本研究では架橋剤が金属イオン、相分離で生じたドメインは水である。Fig. 3.11 に推定反応機構を示した。

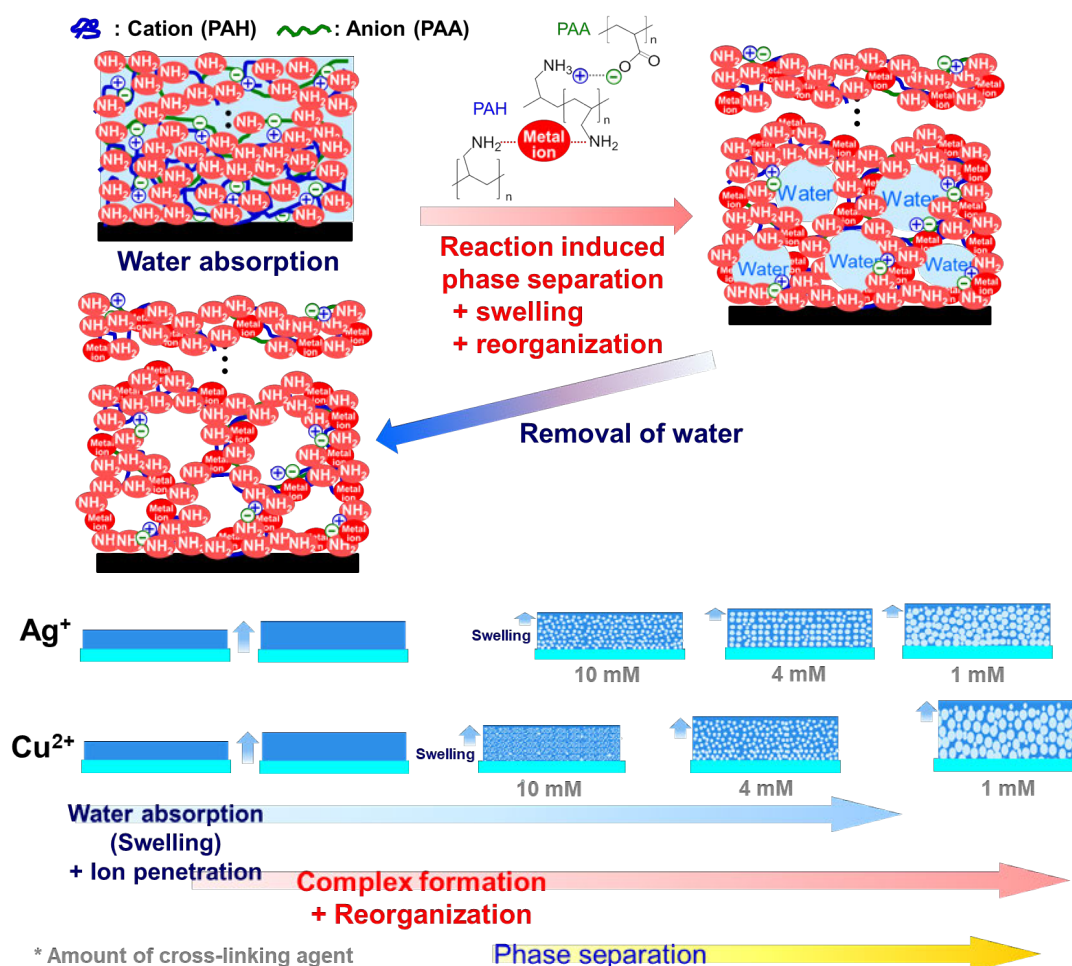


Fig. 3.11. Schematic representation of the deduced formation process for the porous polyelectrolyte films through a reaction-induced phase separation.

まず、交互吸着膜を金属イオン水溶液に浸漬すると、膜が吸水して金属イオンが注入される。続いて、金属イオンとアミノ基の配位結合の形成とともに膨潤しながらより安定な構造へとポリマーが再配列する。配位結合により分子量が増大するとポリマーの水への相溶性が低下し、水が排斥されて相分離する。相分離によって生じた水の相に合体が起こり、水相が成長する。配位結合の形成が更に進み、架橋密度がある臨界値を超えると、水相の成長が止まり、乾燥によってその水相を取り除くと細孔が残る。架橋剤である金属イオンの濃度が高い（反応速度が速い）と、相分離初期で構造変化が止まり、乾燥によってその小さな水相を取り除くことで小さな細孔が多数残る。金属イオンの濃度が低い（反応速度が遅い）と、小さな水の相が合体して成長した後、ポリマーの運動性がなくなって構造変化が止まるため、その水相を取り除くと大きな細孔が残る。水中で膜は膨潤しながら構造変化するため、反応速度が遅いほど膜厚も大きくなる。また、アミノ基との配位数（結合数）が Ag^+ (2) よりも Cu^{2+} (4) の方が大きく、さらに Cu^{2+} の方がアミノ基との安定度定数が高いため、より速く反応が進行し、 Ag^+ よりも Cu^{2+} の細孔径が小さくなったと考えられる。

次に、金属イオン濃度を変えた場合の(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の FT-IR 解析結果を Fig. 3.12 に示す。

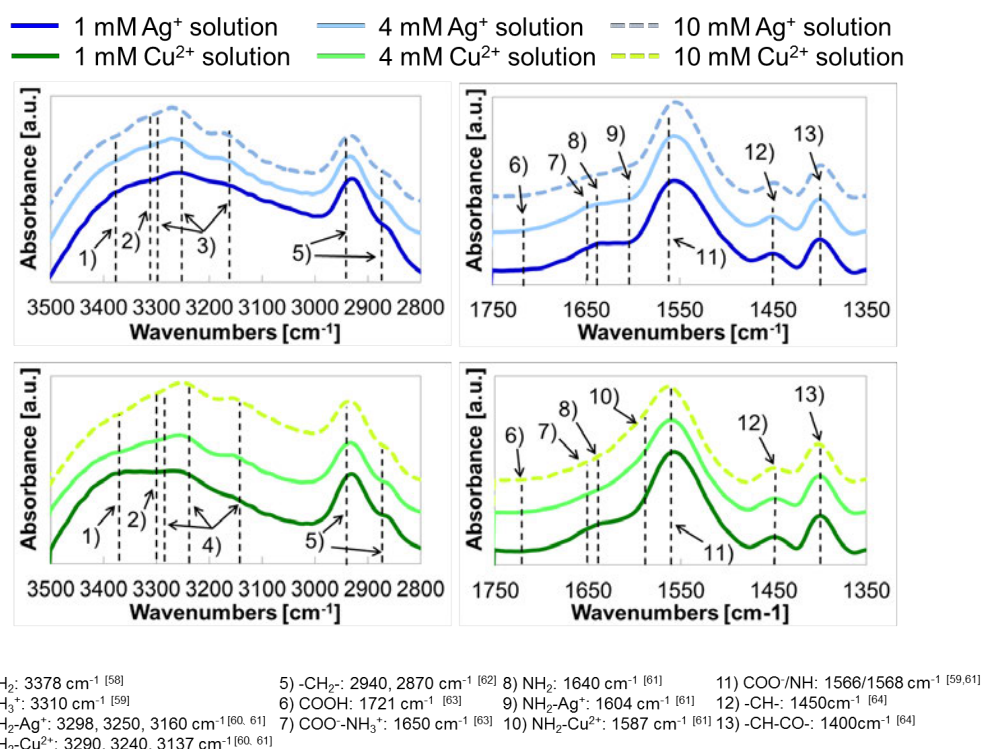


Fig. 3.12. FT-IR spectra for (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film immersed in 1, 4, and 10 mM metal ion aqueous solutions (a) CH_3COOAg and (b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

Fig. 3.12 より金属イオン濃度が高くなるにつれて、アミノ基由来のピーク (3360 cm^{-1}) が小さくなり、アミノ基と金属イオンの結合由来ピーク (Ag^+ : 3260 cm^{-1} , 3160 cm^{-1} , Cu^{2+} : 3250 cm^{-1} , 3140 cm^{-1}) が大きくなっていることが確認された。また、さらに解離したカルボキシル基とアミノ基のイオン結合由来のピーク (1650 cm^{-1}) が金属イオン濃度の増加に伴って小さくなっているため、新たに配位結合が形成される際に、イオン結合が切れている可能性が示唆された。金属イオンの種類や濃度を変化させても、未解離のカルボン酸由来のピーク (1721 cm^{-1}) や金属イオン水溶液に浸漬前後で各電解質高分子の主鎖のスペクトル (2940 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 1450 cm^{-1})、カルボキシル基由来のスペクトル (1400 cm^{-1}) に変化がなかった。最後に、銀イオンと銅イオンを用いて作製した多孔質 LbL 膜を pH 3, 7, 11 に浸漬した場合の構造を Fig. 3.13 に示す。構造は FE-SEM で観察した。

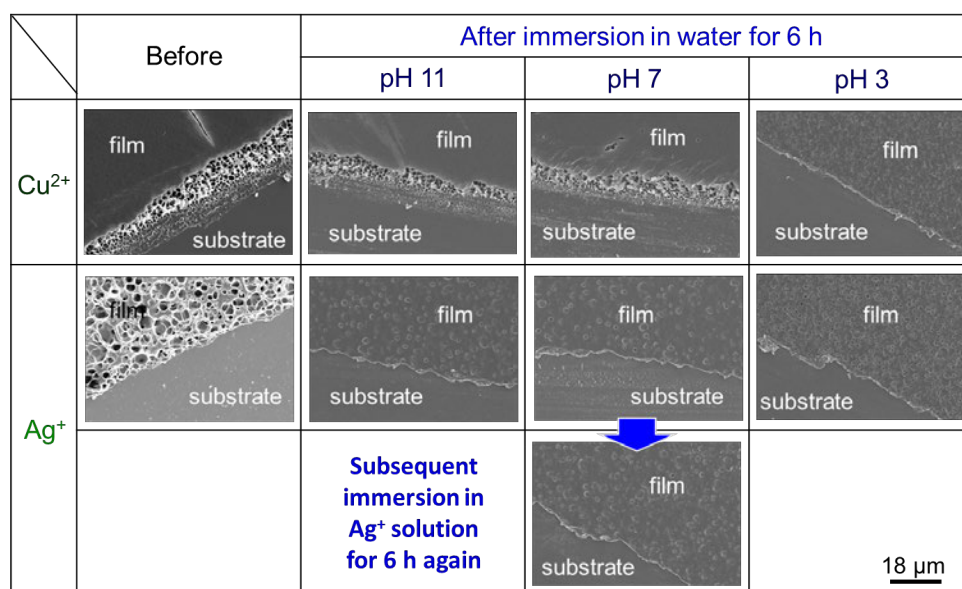


Fig. 3.13. FE-SEM surface images of (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film immersed in the 1 mM silver and copper acetate aqueous solutions: before immersion and after immersion in water adjusted to pH 3.0, 7.0, and 11.0, respectively.

これらの結果をまとめると、架橋剤（金属イオン）の量を変化させると細孔径が変化することが明らかになり、これは反応誘起型相分離でよく見られる現象であるため、今回の多孔質化がアミノ基と金属イオンの配位結合形成から誘起される相分離が原因であることが推定された。さらに、細孔径は金属イオン濃度や種類によりマイクロスケールからナノスケールまで変化させることができる。また、 Ag^+ を架橋剤として用いた多孔質膜は再度水に浸漬するとその構造が変化してしまうが、 Cu^{2+} を架橋剤として用いた多孔質膜は酸性の水溶液を除いて多孔質構造を維持できることも分かっている (Fig. 3.13)。これは Cu^{2+} の方が

Ag⁺よりも結合が安定していることを示し、アンミン錯体の安定度定数の関係と一致する。Ag⁺に浸漬した膜は白色だが、Cu²⁺に浸漬した膜は薄青色でCu²⁺の濃度が濃くなるにつれて膜の色が濃い青色になることも明らかになっており、金属イオンとアミノ基が錯体を形成していることは間違いないであろう。

本研究で用いている LbL 法は電荷相互作用（化学結合によるエネルギーの安定化）に伴う分子集合であり、自己組織化法のうち self-assembling（平衡系）に該当する。相分離現象も同様に相反する相互作用（非相溶）に伴う分子集合であるため、self-assembling に該当する。しかし、本研究で新たに見つかった金属イオンによる多孔質化は膨潤に伴う継続的な金属イオンの注入と架橋反応によって非相溶に伴う安定構造が時間的に変化する分子集合（反応誘起型相分離）が同時進行的に進むため、相分離現象（self-assembling）と物質の出入りや時間的な変化を伴う自己組織化（self-organization（非平衡系））の両者が作用しあい、複雑な高次構造を形成していると考えられる。

3.5. まとめ

これまでしっかりと調査されていなかった高アルカリ性領域において、交互吸着膜が厚膜化し、その条件で作製した LbL 膜（未解離のアミノ基を多数有する）のみが特定の金属イオン水溶液に浸漬すると多孔質化することを見出した。この現象について調べると、使用する電解質高分子の分子量が高く、かつアミノ基と配位結合する金属イオンのみ多孔質化できることも明らかになった。この現象はアミノ基と金属イオンの配位結合形成により誘起された相分離（反応誘起型相分離）によって生じていると考えられる。また、その金属イオンの種類と濃度を変えることによって細孔径をナノオーダー（54 nm）からマイクロオーダー（1.02 μm）まで変えることができた。従来の pH を用いた多孔質化法は解離状態を変化させてポリマーを再配列させることによって多孔質化しているため、特定の条件のみで多孔質化が生じる（細孔の制御が難しい）。本研究の手法はこの従来法よりも幅広い範囲で細孔径を制御できる点でも興味深い。さらに、これまでに金属イオンを用いた多孔質化の報告例はなく、反応性に富む金属イオンを担持した膜は反応点や吸着サイトとして活用できると考えられ、センサ^[68, 69]やフィルタ^[70, 71]に応用することができるであろう。

この自己組織化膜はアンミン錯体を形成する様々な金属イオンを担持できる高分子金属錯体膜で緻密な構造から多孔質な構造まで作製できる。これ以降の応用研究ではこの特徴を生かし、各デバイスにあった構造を選定できる。次章ではこの金属イオンが担持された膜をメチルメルカプタンガス検出器に応用した結果を示す。

参考文献

- [1] U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J.-F. Gohy, R. Jérôme, J. Klein, *Nature* 425 (2003) 163–165.
- [2] J. H. Cheung, W. B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules* 30 (1997) 2712–2716.
- [3] T. J. Dawidczyk, M. D. Walton, W. S. Jang, J. C. Grunlan, *Langmuir* 24 (2008) 8314–8318.
- [4] K. Wang, Y. Cao, M. Tagaya, T. Kobayashi, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 5746–5756.
- [5] A. Urrutia, P. J. Rivero, L. Ruete, J. Goicoechea, I. R. Matías, F. J. Arregui, *Colloid Polym. Sci.* 290 (2012) 785–792.
- [6] D. G. Yu, W. C. Lin, M. C. Yang, *Bioconjugate Chem.* 18 (2007) 1521–1529.
- [7] M. A. Priolo, D. Gamboa, K. M. Holder, J. C. Grunlan, *Nano Lett.* 10 (2010) 4970–4974.
- [8] A. J. Nolte, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir* 20 (2004) 3304–3310.
- [9] J. Dai, M. L. Bruening, *Nano Lett.* 2[5] (2002) 497–501.
- [10] L. Zhang, H. Chen, J. Sun, J. Shen, *Chem. Mater.* 19 (2007) 948–953.
- [11] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Lett.* 2[5] (2002) 551–555.
- [12] C. A. Constantine, K. M. Gatta's-Asfura, S. V. Mello, G. Crespo, V. Rastogi, T. Cheng, J. J. DeFrank, R. M. Leblanc, *Langmuir* 19 (2003) 9863–9867.
- [13] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Lett.* 3[9] (2003) 1203–1207.
- [14] Q. Ji, S. B. Yoon, J. P. Hill, A. Vinu, J. Yu, K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4220–4221.
- [15] A. Toutianoush, J. Schnepf, A. E. Hashani, B. Tieke, *Adv. Mater.* 15[4] (2005) 700–708.
- [16] Q. Saren, C. Q. Qiu, C. Y. Tang, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5201–5208.
- [17] J. Hiller, J. D. Mendelsohn, M. F. Rubner, *Nat. Mater.* 1 (2002) 59–63.
- [18] L. Zhai, A. J. Nolte, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Macromolecules* 37 (2004) 6113–6123.
- [19] L. Zhang, Y. Li, J. Sun, J. Shen, *Langmuir* 24 (2008) 10851–10857.
- [20] T. R. Farhat, P. T. Hammond, *Chem. Mater.* 18 (2006) 41–49.
- [21] W. Xu, P. A. Ledin, F. A. Plamper, C. V. Synatschke, Axel H. E. Müller, V. V. Tsukruk, *Macromolecules* 47 (2014) 7858–7868.
- [22] X. Huang, J. D. Chrisman, N. S. Zacharia, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 826–829.
- [23] K. Manabe, S. Nishizawa, K. Kyung, S. Shiratori, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 13985–13993.
- [24] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmit, *Thin Solid Films* 210/211 (1992) 831–835.
- [25] G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232–1237.
- [26] H. Krass, G. Papastavrou, D. G. Kurth, *Chem. Mater.* 15 (2003) 196–203.
- [27] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir* 18 (2002) 3370–3375.

- [28] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner, *Langmuir* 16 (2000) 1354-1359.
- [29] Z. Valtencir, F. Marystela, R. C. Ma'rcia, J. L. C. Carlos, T. B. De'borá, R. Z. Antonio, C. M. Wania, N. O. Jr. Osvaldo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3733-3737.
- [30] 土田英俊, 栗村芳寛, 中村晃, 重原淳孝, 金子正夫, 白井汪芳, 『高分子錯体の基礎(「高分子錯体」1)』, 株式会社学会出版センター, 1989.
- [31] S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* 33 (2000) 4213-4219.
- [32] K. Itano, J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules* 38 (2005) 3450-3460.
- [33] N. Fujii, K. Fujimoto, T. Michinobu, M. Akada, J. P. Hill, S. Shiratori, K. Ariga, K. Shigehara, *Macromolecules* 43 (2010) 3947-3955.
- [34] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, *Langmuir* 16 (2000) 5017-5023.
- [35] J. L. Lutkenhaus, K. McEnnis, P. T. Hammond, *Macromolecules* 41 (2008) 6047-6054.
- [36] Y. Fu, S. Bai, S. Cui, D. Qiu, Z. Wang, X. Zhang, *Macromolecules* 35 (2002) 9451-9458.
- [37] X. Huang, A. B. Schubert, J. D. Chrisman, N. S. Zacharia, *Langmuir* 29 (2013) 12959-12968.
- [38] D. L. Elbert, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 31-56.
- [39] J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, *Macromolecules* 42 (2009) 1270-1277.
- [40] Y. Mi, W. Zhou, Q. Li, D. Zhang, R. Zhang, G. Ma, Z. Su, *RSC Adv.* 5 (2015) 55419-55427.
- [41] H. Nakanishi, M. Satoh, T. Norisuye, Q. T.-C.-Miyata, *Macromolecules* 39 (2006) 9456-9466.
- [42] A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir* 17 (2001) 3779-3783.
- [43] H. Zhu, J. Ji, J. Shen, *Biomacromolecules* 5 (2004) 1933-1939.
- [44] Y. Okayama, T. Ito, S. Shiratori, *Thin Solid Films* 393 (2001) 132-137.
- [45] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta* 175 (1985) 99-105.
- [46] S. S. Shiratori, M. Yamada, *Polym. Adv. Technol.* 11 (2000) 810-814.
- [47] J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules* 38 (2005) 116-124.
- [48] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir* 16 (2000) 1249-1255.
- [49] S. Fujita, S. Shiratori, *Nanotechnology* 16 (2005) 1821-1827.
- [50] T. Davies, S. S. Singer, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc.* (1954) 2304-2311.
- [51] H. Irving, R. J. P. Williams, D. J. Ferrett, A. E. Williams, *J. Chem. Soc.* (1954) 3494-3504.
- [52] G. K. Brown, P. MacCarthy, J. A. Leenheer, *Analytica Chimica Acta* 402 (1999) 169-181.
- [53] 鈴木晋一郎, 中尾安男, 櫻井武, 『ベーシック無機化学』, 化学同人, 2003.
- [54] B. J. Murray, Q. Li, J. T. Newberg, E. J. Menke, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *Nano Lett.* 5[11] (2005) 2319-2324.

- [55] S. K. Megarajan, S. Rayalu, M. Nishibori, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, *ACS Catal.* 5 (2015) 301–309.
- [56] S. Contarini, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 90[8] (1986) 1630-1632.
- [57] H. Y. Chen, L. Chen, J. Lin, K. L. Tan, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1417-1423.
- [58] G. Wu, Z. Su, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3726-3732.
- [59] M. K. Park, S. Deng, R. C. Advincula, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13723-13731.
- [60] C. A. McAuliffe, J. V. Quagliano, L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.* 5[11] (1996) 1996-2003.
- [61] B. K. Kuila, A. Garai, A. K. Nandi, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5443-5452.
- [62] X.-Y. Zhu, Y. Jun, D. R. Staarup, R. C. Major, S. Danielson, V. Boiadjiev, W. L. Gladfelter, B. C. Bunker, A. Guo, *Langmuir* 17 (2001) 7798-7803.
- [63] B. J. Lee, T. Kunitake, *Langmuir* 10 (1994) 557-562.
- [64] J. Shen, Y. Pei, P. Dong, J. Ji, Z. Cui, J. Yuan, R. Baines, P. M. Ajayan, M. Ye, *Nanoscale* 8 (2016) 9641–9647.
- [65] M. E. Fragala, G. Malandrino, O. Puglisi, *Chem. Mater.* 12[2] (2000) 290–293.
- [66] S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir* 23 (2007) 3750-3761.
- [67] 稲田禎一, 『反応誘起相分離を応用したダイボンディングフィルム—柔らかく, 強く, 使いやすい材料を追及して—』, 日立化成テクニカルレポート No. 52 (2009-1), 2009.
- [68] X. Long, Q. Songa, H. Lian, *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 9330—9339.
- [69] H. Wang, L. Xue, H. Jiang, *Org. Lett.* 13[15] (2011) 3844-3847.
- [70] Y. He, M. Lv, C. Cai, *Dalton Trans.* 41 (2012) 12428–12433
- [71] A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W. Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science* 332 (2011) 835-838.

第4章 銀イオン担持高分子電解質膜の CH₃SH ガス検出器への応用

悪臭は人^[1]やゴミ処理設備^[2]、畜舎^[3]などの様々な生活環境から発生し、1)還元性硫黄化合物（メチルメルカプタン、硫化水素等）、2)アンモニアや揮発性アミン、3)芳香族化合物、4)揮発性低級脂肪酸の4種類に分類される。その中でもメチルメルカプタンは嗅覚閾値が1 ppb 以下と悪臭の中で最も低い（アンモニア=5754 ppb, 酢酸=145 ppb, 芳香族化合物=3-3631 ppb）^[4, 5]。さらに、メチルメルカプタンは悪臭防止法で特別悪臭物質に指定されており、許容濃度（ACGIH TLV）も0.5 ppmと低い。人の口臭中にも20-60 ppb 含まれ、歯周病になると口臭中の濃度が増えると言われており、このような口臭中の低濃度のメチルメルカプタンを検出できる小型なガス検出器が求められている。

ガスセンサは家庭のガス漏れ警報器から自動車、家電・産業機器、工場、鉱山・火山など至る所で使用されている。実用的に利用可能なガス検出器は、1) 空気中の目的物質を高感度かつ選択的に電気信号に変換する、2)メンテナンスが容易で小型軽量で安価であるなどの条件を満たす必要がある。身近なガス漏れ警報器の多くが検出回路の構成が簡単な半導体ガスセンサである^{9-11[6-8]}。その検出原理はガス吸着による電導度変化がガス濃度に比例することを利用しているため、検知できるガスの種類が多い。電子がキャリアである n 型半導体は酸化性ガスが吸着（負電荷吸着）すると半導体の価電子帯から気体に電子が移動し電導度が減少する。還元性ガスが吸着（正電荷吸着）すると逆に気体から半導体に電子が放出されるため電導度が増加する。p 型半導体では全く逆の振る舞いをする。メチルメルカプタンに対して20 ppb という低濃度で応答するものがあるが、選択性がない^[9]。その他のガス検知器として、ガスクロマトグラフィー^[26-28]やバイオセンサ^[29]、光学センサ^[30, 31]などがある。ガスクロマトグラフィーは感度と選択性に優れる（メチルメルカプタンの検出下限：3 ppb）が、装置が大きくランニングコストも高い。バイオセンサは測定のために溶液の交換が必要で、光学センサは大きな検出器が必要である。そのような中、生活環境で発生する悪臭を検出するには小型で安価なセンサが必要不可欠であり、水晶振動子型（quartz crystal microbalance, QCM）センサが注目されている。

水晶振動子と発振回路、周波数カウンターで構成されている QCM ガスセンサ^[10-24]は、非常に小型かつ比較的安価なセンサとして知られている。水晶振動子の電極表面にガス分子が吸着すると、水晶の発振周波数が減少するという質量負荷効果を利用したガスセンサである。水晶振動子の質量負荷効果は Sauerbrey の式（下記式）^[25]に従い、水晶振動子電極上に付着した物質量と共振周波数変化に比例する。

$$\Delta f = -f_0^2 \Delta m / NS\rho \quad (4-1)$$

(Δf : 共振周波数変化 [Hz], f_0 : 基本共振周波数, Δm : 付着した物質質量 [ng],

N : 水晶振動子周波数定数, S : 電極面積, ρ : 水晶密度)

さらに電極表面に感応膜を製膜することによって、ガス選択性・感度を高めることも可能である。温度・湿度変化など周囲の影響を受けやすいことが課題として挙げられるが、測定雰囲気湿度や温度などの外乱の影響を受けやすい場合はいくつかの検出器の信号を同時に接続できるマルチセンサを用いて湿度センサによりその影響を打ち消すこともできる。また、応答速度が遅い場合は応答初期の傾きで濃度を検出することもできる。QCM ガスセンサの概略図を Fig. 4.1 に示す。

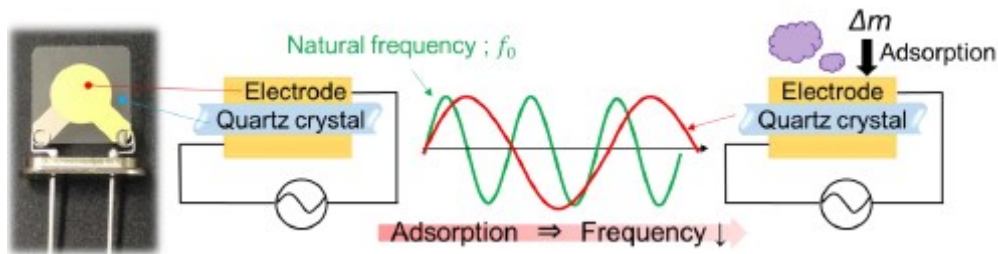


Fig. 4.1. Diagrammatic illustration of QCM sensor.

当研究室でも多孔質アルミナを用いたメチルメルカプタン用 QCM センサを開発したが検出限界が 100 ppb と改良が必要だった^[11]。Seyama からも 84 ppb のメチルメルカプタン QCM ガス検出器が提案されているが、感度が不十分であり、更なる感度向上が求められている^[10]。そこで、前章で紹介した反応性に富んだ金属イオンを担持した交互吸着膜をメチルメルカプタン QCM ガス検出器の感応膜に応用することを本章で試みた。

4.1. 実験方法

弱電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、分子量 250,000、Fig. 2.3(a)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(acrylic acid) (PAA、分子量 120,000-200,000、Fig. 2.3(b)) (Polyscience) を用いた。強電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA、分子量 200,000-350,000、Fig. 2.3(c)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt) (PSS、分

子量 70,000、Fig. 2.3(d) (Aldrich) を用いた。水晶振動子 (QCM) の表面は親水性が低く、PAH と PAA の LbL 膜が均一に製膜されないため、PDDA と PSS の LbL 膜をバッファー層として QCM に積層後に PAH と PAA を積層した。いずれの溶液も 18.2 M Ω の超純水を用いて濃度 10^{-2} M に調製した。PAH、PAA 水溶液の pH は、水酸化ナトリウムを用いて、それぞれ pH 11.5・pH 9.0 に調整した。強電解質ポリマーである PDDA、PSS 水溶液は、pH によってポリマーの解離状態が変化しないため pH は未調整のまま用いた。また、1 M の KOH 水溶液 40 ml と 2-propanol (以後 IPA、Wako) 60 ml を混合したもの (KOH 溶液) を QCM の表面洗浄に用いた。

基板には 10 MHz AT カット QCM (金電極) を用いた。比較検討用に QCM (銀電極) も用いた。QCM (金・銀電極) は片面のみに製膜できるよう、シリコンシール材で片面を保護し、KOH 溶液で 2 min、純水で 5 min \times 2 回、超音波洗浄したものを使用した。

QCM (金電極) の上に、余分に付着した電解質高分子を取り除くためにリンスを挟みながら、質量制御型交互吸着膜自動作製装置 (Tsubakimoto chain Co., Nano film maker) を用いて、電解質高分子を製膜した。PDDA、リンス \times 3、PSS、リンス \times 3 の順に浸漬したものを 1 bilayer とした。電解質高分子水溶液への吸着時間は PDDA、PSS とともに 5 min とし、超純水で 2 min、1 min、1 min と 3 回に分けてリンスした。QCM のバッファー層として用いた PDDA/PSS 膜を 3 bilayers 積層した後、同様の方法で PAH/PAA 膜を 3-15 bilayers 積層した。作製した LbL 膜は、N₂ ブローによって余分な純水を除去し、60 °C 30 min 乾燥した。

この LbL 膜を 1 mM の金属イオン水溶液 (酢酸銀、酢酸銅) に 6 h 浸漬して N₂ ブローによって余分な溶液を除去した。

作製した LbL 膜の構造を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、Hitachi、S-4700 と FEI Company、Sirion) を用いて観察した。作製した膜及び QCM の表面状態及び組成は光電子分光装置 (XPS、JEOL、JPS-9010TR、MgK α 、帯電補正:C1s 285.0) を用いて分析・評価を行った。試料表面の濡れ性(接触角)は接触角計 (Kyowa Interface Science Co. Ltd.、CA-DT) で測定を行った。接触角測定用の試料はガラス基板上に第 3 章で示した作製方法と同様の方法で製膜した。

ガス測定は密閉された 10L のアクリルボックス中で行い、ベースライン安定後にボックス内が所望の濃度になるように既知の濃度のガス (CH₃SH : 210 ppm、大陽日酸製) を 25 °C、30-70 %RH の雰囲気下で注入し、測定を行った。具体的にはボックス内の CH₃SH 濃度が 20、80、160ppb にするために 1、4、8ml の 210 ppm CH₃SH ガスを注入した。選択性評価に用いたガス (NH₃、(CH₃)₃N、C₃H₅N、C₇H₈、C₂H₅OH) についても検知管により注入ガスの濃度を測定してから、同様の方法で注入した。QCM は周波数カウンターに接続し、PC でモニタリングした。

4.2. 水晶振動子上に製膜した電解質高分子膜の評価

前述のとおり、メチルメルカプタンは嗅覚閾値が他の悪臭ガスよりも低く、更なる高感度化が求められている。また、LbL 法に関する論文数は 1997 年から継続的に増加しており、LbL 膜は様々な分野に応用されている^[32-34]。しかし、LbL 法をセンサに応用した報告は少なく、感度や選択性も不十分である^[11, 17-19, 24, 35]。そのような中、高分子金属錯体は配位子交換反応等により選択的にガスと反応する可能性があるため、新たに発見した金属イオンが担持された LbL 膜をメチルメルカプタン QCM ガスセンサに応用できるか確認した。まず初めに QCM 上でもガラス基板上と同様の LbL 膜が得られるかどうか確認した。QCM 上に製膜した LbL 膜の表面と内部の構造を FE-SEM で確認した結果を Fig. 4.2 に、膜中の金属イオンの化学結合状態を XPS で確認した結果を Fig. 4.3 に示した。

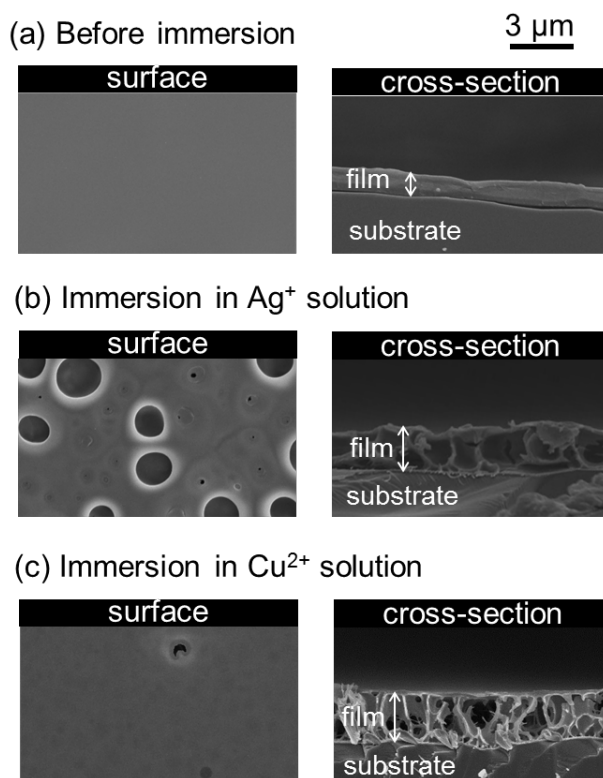
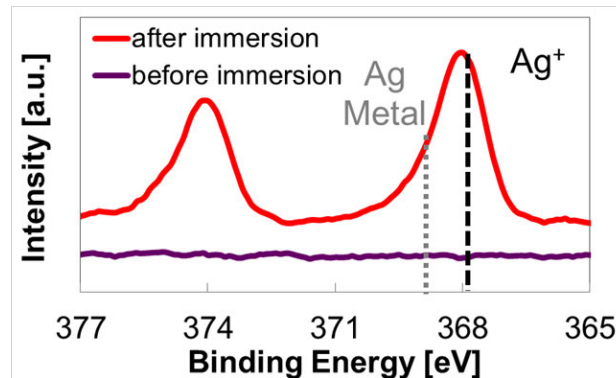


Fig. 4.2. FE-SEM surface and cross-sectional images of (a) (PAH11.5/PAA9.0)₃, (b) (PAH11.5/PAA9.0)₉, and (c) (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films on QCM quartz crystals after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.

(a) silver ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$)



(b) copper ($2p_{3/2}$)

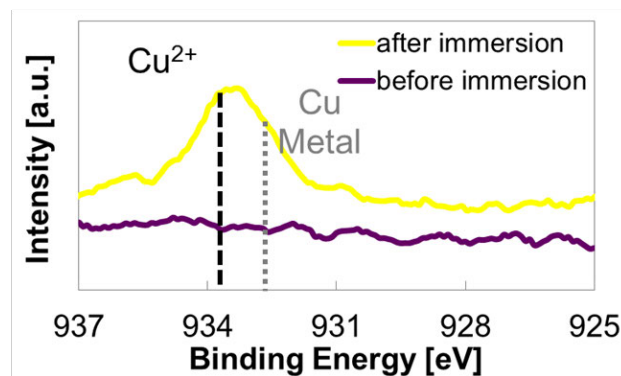


Fig. 4.3. XPS spectra in the silver ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) and copper ($2p_{3/2}$) binding energy ranges for (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films on QCM quartz crystals immersed in (a) 1 mM CH_3COOAg and (b) 1 mM $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

Fig. 4.2 の FE-SEM 観察結果より、(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜はガラス基板上^[36]と同様に QCM 上でも金属イオンに浸漬前は表面が平滑な緻密な構造をしていて、1mM 酢酸銀及び酢酸銅水溶液に浸漬後に多孔質化していることが確認できた。

Fig. 4.3 の XPS 分析結果より、ガラス基板上と同様に QCM 上でも酢酸銀水溶液に浸漬した LbL 膜に銀 ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) スペクトルが検出された。酢酸銅についても同様に銅($2p_{3/2}$)のスペクトルが浸漬後のみに検出された。さらに、銀については Ag のピーク位置 (368.3 ± 0.1 eV) よりも低エネルギー側にシフトしていることが確認された。このピーク位置は Ag^+ (367.9 ± 0.1 eV) のピーク位置と一致しており^[37, 38]、XPS 測定結果からも LbL 膜中で銀が Ag^+ として存在することが示唆された。また、銅イオンも同様に Cu (Cu^+) のピーク位置 (933.8 ± 0.1 eV) ではなく、 Cu^{2+} (932.4 ± 0.1 eV) に検出されており^[39, 40]、LbL 膜中で銅が Cu^{2+} として存在することが示唆された。そこで、この金属イオンが担持された多孔質膜を QCM ガス検出器の感応膜として用いて、20 ppb の CH_3SH ガスに応答するかどうか確認した。そ

の結果を Fig. 4.4 に示す。周波数変化が正に変化した場合、QCM 上にガスが吸着したことを示す。

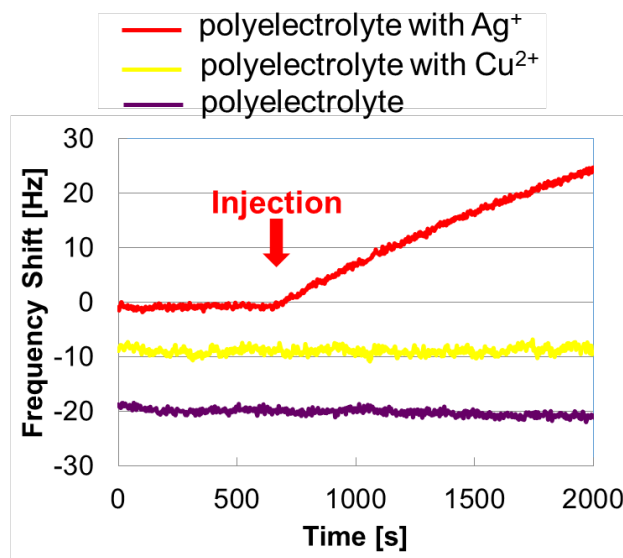


Fig. 4.4. Responses of QCM quartz crystals with (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films to 20 ppb of CH₃SH: before immersion and after immersion in 1 mM silver or copper acetate aqueous solutions.

Fig. 4.4 の QCM ガス検出器の周波数変化の結果より、銀イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜のみ、CH₃SH ガスに応答すること、LbL 膜中のアミノ基やカルボキシル基は CH₃SH ガス応答に関与しないことが明らかになった。また、ガス応答試験中の湿度変化はなく、注入した非常に低濃度 (20 ppb) の CH₃SH ガスのみに応答していることも確認している (Fig. 4.5)。続いて、銅イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜がメチルメルカプタンと反応 (結合) しなかった理由について考察する。前章でも述べた通り、Cu²⁺、Ag⁺ のアンミン錯体の安定度定数は 10.73, 4.70 であり、Cu²⁺ は Ag⁺ よりもアミノ基と安定な配位結合を形成する^[41]。その結果、Cu²⁺ はメチルメルカプタンと配位子交換せず、CH₃SH ガスが吸着しなかったと推定される。

次に、CH₃SH ガス中に暴露した前後の (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の XPS 分析結果を Fig. 4.6 に示す。

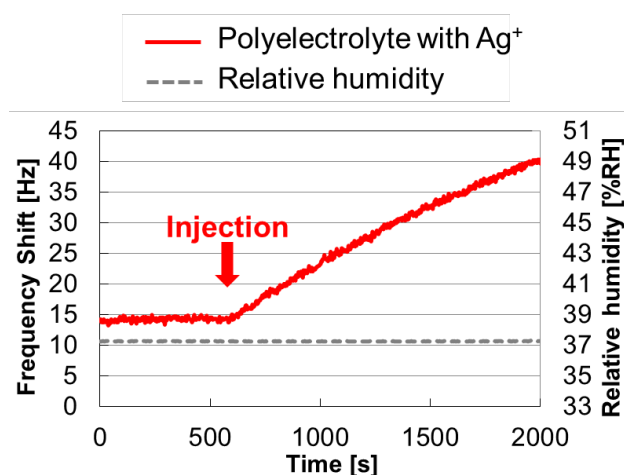


Fig. 4.5. Relative humidity during the measurement and the response of QCM coated with a (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film with silver ions exposed to 20 ppb of methylmercaptan gas.

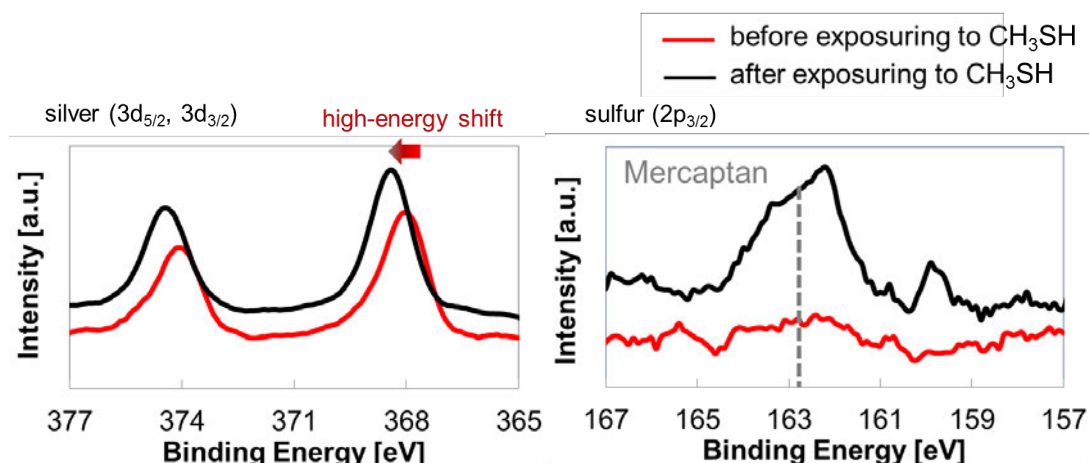


Fig. 4.6. XPS spectra in the silver (3d_{5/2}, 3d_{3/2}) and sulfur (2p_{3/2}) binding energy ranges for a (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ film with silver ions exposed to 1 ppm of CH₃SH gas.

Fig. 4.6 より、CH₃SH ガス雰囲気下に暴露した後の(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜にはメルカプタン (-SH) 由来の硫黄(2P_{3/2}) スペクトルが検出された。銀 (3d_{5/2}, 3d_{3/2}) スペクトルについても、メチルメルカプタン吸着後に高エネルギー側にシフトしていることが確認され、銀イオンがより安定な結合状態に変化していることが明らかになった。この結果より、LbL 膜中のアミノ基からより安定なチオール基に配位子交換されたことが示唆された。次の項で、銀イオンを担持した LbL 膜のみが CH₃SH ガスに応答した要因についてさらに調べた。

4.3. 電解質高分子膜の構造とガス応答の関係

銀イオンが担持された(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜が CH₃SH ガスに応答した際の吸着機構として、1)多孔質構造への物理吸着と 2)銀が安定な Ag ではなく、反応性に富む Ag⁺として担持されていることによる化学吸着が考えられる。一方、前章で LbL 膜が積層数によって酢酸銀水溶液に浸漬した後の構造が異なること、9 bilayer 以下では多孔質化しないことを述べた。その結果を用いて多孔質構造の影響を確認するために、銀イオンが担持された緻密な LbL 膜を作製し、ガス応答を確認した。bilayer 数を変えて作製した LbL 膜の表面・断面構造を FE-SEM で観察した結果を Fig. 4.7 に示す。

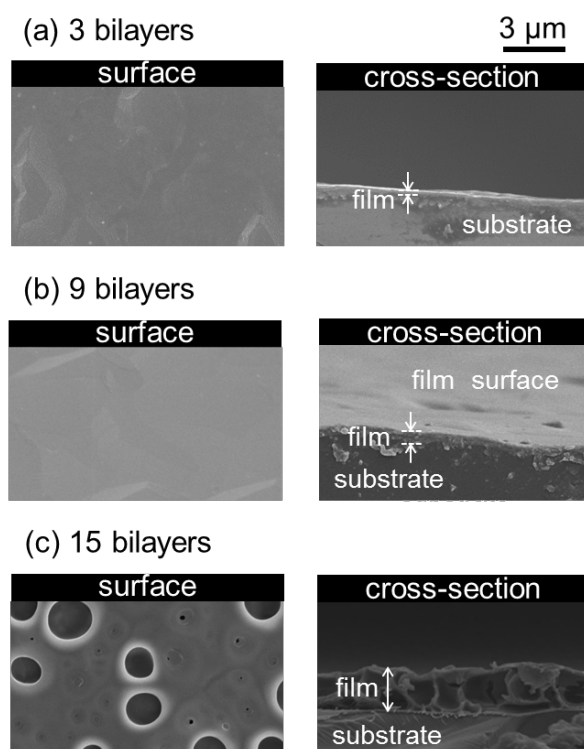


Fig. 4.7. FE-SEM surface and cross-sectional images of (a) (PAH11.5/PAA9.0)₃, (b) (PAH11.5/PAA9.0)₉, and (c) (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films on QCM quartz crystals after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.

Fig. 4.7 の FE-SEM 観察結果より、ガラス基板上と同様に QCM 上でも (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜のみ多孔質化し、9 bilayers 以下では緻密な膜を維持していることが確認された。ここで、LbL 膜作製時の電解質高分子中への浸漬時間が前章の条件と異なるため、再度 QCM による製膜中の in-situ 膜質量分析を行ったが、前章の結果と同様に不均一成長領域と均一成長領

域も観察された (Fig. 4.8(a)). また、LbL 膜表面の接触角測定結果 (Fig. 4.8(b)) から、不均一成長領域では接触角がばらついていることが確認できた。これは、不均一成長領域では PAH と PAA が混相を形成していること、層状に積層されていないことを示している。また、均一領域になると各層の接触角がほぼ一定になり、PAH と PAA が交互に層状に形成されていることも明らかになった。これらの結果より、この多孔質化はポリマーが層状に積層される場合のみ起こることが再確認できた。QCM 上に製膜された(PAH11.5/PAA9.0)_n 膜の表面構造がガラス基板上と QCM 上で異なるのは、QCM 表面の凹凸構造の影響を受けているためだと推察される。さらに、LbL 膜形成後及びその膜を 1mM 酢酸銀水溶液に浸漬した後の乾燥状態での QCM の周波数変化量を Fig. 4.9 に示す。

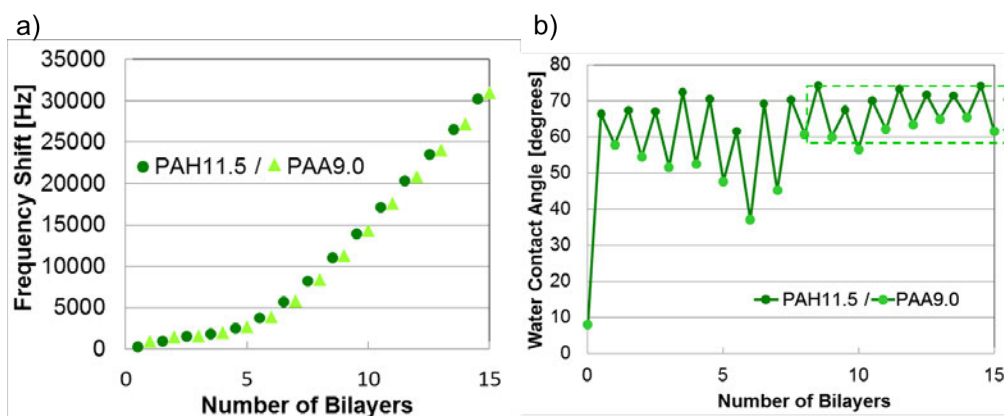


Fig. 4.8. a) In-situ frequency shifts against bilayer number for QCM measurements performed in PAH and PAA solution at 25 °C, and b) water contact angles measured from films containing a different number of adsorbed PAH/PAA layers.

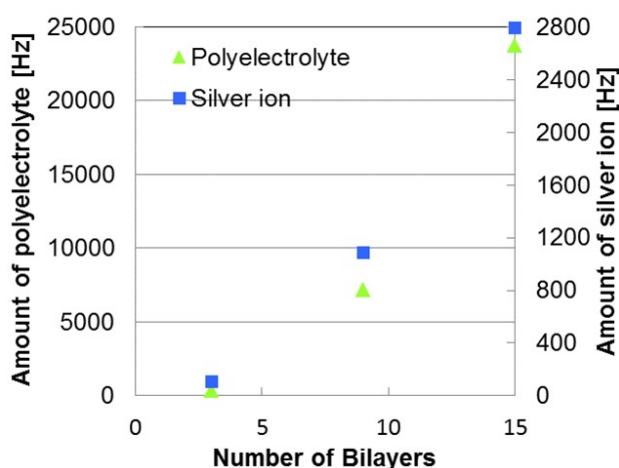


Fig. 4.9. Frequency shift of (PAH11.5/PAA9.0)_n films ($n = 3, 9, \text{ or } 15$ bilayers) in QCM measurements and the respective amounts of silver ions in the films.

Fig. 4.9 より、水中での in-situ 測定結果よりも絶対値は小さいが同様の傾向を示し、積層数を変えても銀イオンが担持されていること（緻密な構造である 9 bilayers 以下の膜にも銀が担持されていること）、積層数が増えるにつれて銀の担持量も増えることが確認できた。そこで、構造や膜厚の異なる銀イオンが担持された(PAH11.5/PAA9.0)_n 膜（n=3、9、15）を QCM ガス検出器の感応膜として用いて、20 ppb の CH₃SH ガスに応答するかどうか確認した。その結果を Fig. 4.10 に示す。また、その積層数を変えた LbL 膜の湿度に対する応答を Fig. 4.11 に示す。標準偏差は同じ条件で作製した複数の試料を測定した結果から求めた。

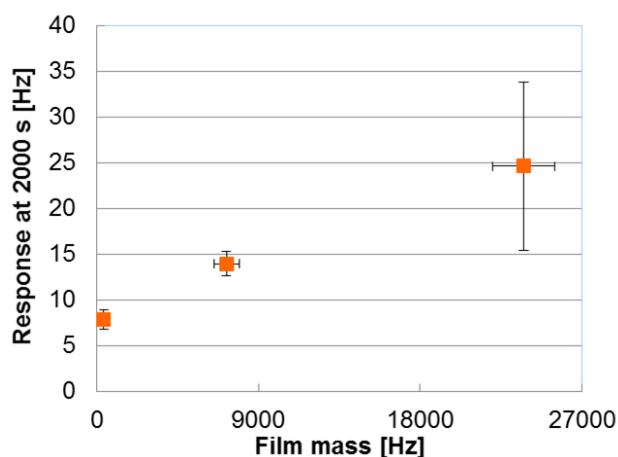


Fig. 4.10. Responses of QCM quartz crystals with (PAH11.5/PAA9.0)₃, (PAH11.5/PAA9.0)₉, and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films with Ag⁺ on exposure to 20 ppb of CH₃SH at 2000 s as a function of film mass.

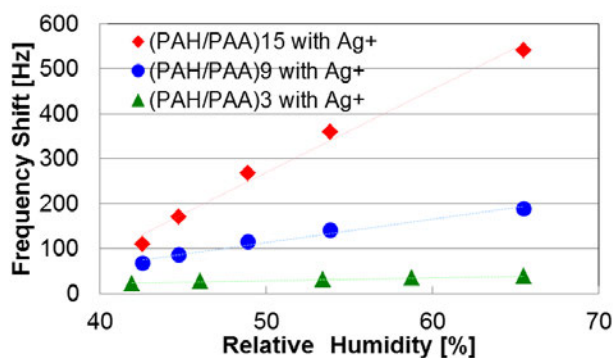


Fig. 4.11. Relationship between the relative humidity and the QCM frequency shift for (PAH11.5/PAA9.0)_n films ($n = 3, 9, \text{ or } 15$ bilayers) containing silver ions.

Fig. 4.10 の CH₃SH ガスへの応答結果より、積層数が増える（銀の担持量が増える）につれて、CH₃SH ガスの応答量がふえることが確認でき、銀の担持量が増えることで検出器の

感度が向上するが明らかになった。また、多孔質構造でなくても、銀イオンが担持されていればメチルメルカプタンを吸着した。この結果より、銀イオンが担持された LbL 膜が CH_3SH ガスに応答した際の吸着機構が 1)多孔質構造への物理吸着ではなく、2)反応性に富む Ag^+ が反応点となった化学吸着であることを確認できた。

一方、銀イオンを担持した $(\text{PAH11.5/PAA9.0})_{15}$ 膜の感度は高いが、その応答量の標準偏差が大きく、再現性に乏しいことが分かった。各試料間の膜厚の誤差 (%) が各 bilayer 数で同じでも、膜厚が厚くなると誤差の絶対値が大きくなる。膜厚により銀の担持量も変化するため、それに伴って応答量の標準偏差も大きくなる。よって、膜厚が増えるにつれて、製膜される LbL 膜の膜厚の誤差が大きくなることが応答量の標準偏差が大きくなった要因であると考えられる。また、感応膜の膜質量が増加し過ぎると Sauerbrey の式に従わなくなることも報告されており^[42]、それも原因の一つとして考えられる。

さらに、Fig. 4.11 の湿度への応答結果より、積層数が増えるにつれて湿度に対する応答量も増加していることが確認できた 15 bilayers の膜の湿度応答が高い理由としては、多孔質で表面積が高いことが挙げられる。9 bilayers 以下の湿度応答については当研究室で以前に報告した QCM ガスセンサ^[16]と比べても小さかった。

これらの結果より、メチルメルカプタンの吸着機構が多孔質構造に対する物理吸着ではないことが示唆された。さらに、銀イオンを担持した多孔質 $(\text{PAH11.5/PAA9.0})_{15}$ 膜は感度に優れるが、再現性が低く、外乱の影響を受けやすく、銀イオンを担持した $(\text{PAH11.5/PAA9.0})_9$ 膜の方が感度、再現性、外乱の影響の受けやすさの観点で最もバランスが良いことが示された。次項ではこの膜 (silver ion container) を用いて、銀の化学状態 (Ag と Ag^+) と CH_3SH ガス応答の関係について調べた。

4.4. ガス応答に対する金属元素の化学状態の影響

銀イオンが担持された LbL 膜が低濃度の CH_3SH ガスに応答した際の吸着機構が安定な Ag ではなく、反応性に富む Ag^+ として担持されていることによる化学吸着であるかどうかを確認するために、感応膜を製膜していない QCM (銀電極) と銀イオンを担持した $(\text{PAH11.5/PAA9.0})_9$ 膜を比較した。まず初めに、両者の銀の化学状態を XPS で確認した結果を Fig. 4.12 に示す。

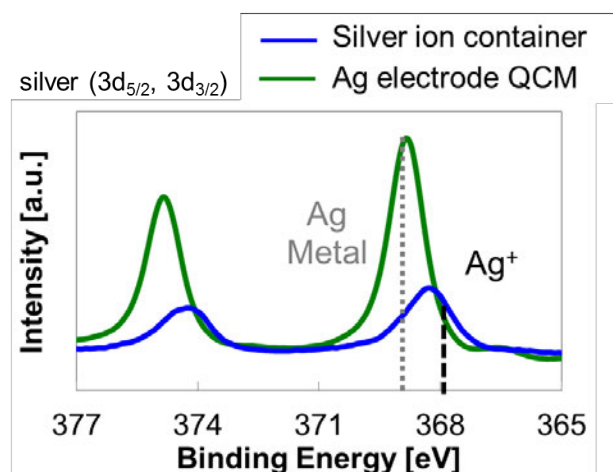


Fig. 4.12. XPS spectra in the silver ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) binding energy range for the coating-free Ag electrode QCM and silver ion container-coated QCM.

Fig. 4.12 の XPS 分析結果より、銀 ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) スペクトルのピーク位置が QCM (銀電極) と銀イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜で異なることが確認できた。QCM (銀電極) の表面については Ag のピーク位置 (368.3 ± 0.1 eV)、銀イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜は Ag^+ (367.9 ± 0.1 eV) のピーク位置と一致しており、両者の化学状態が異なることが明らかになった。そこで、銀電極の QCM と銀イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜の CH_3SH ガス (20 ppb) への応答を確認した結果を Fig. 4.13 に示す。その結果、銀イオンが担持された (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜のみ、メチルメルカプタンの化学吸着による明確な応答が観察された。QCM (銀電極) についても、微量な周波数変化がみられるが、チオール (メチルメルカプタン) は金や銀などの金属にも反応することが知られており、銀電極表面に一部付着したために周波数が変化したと考えている。配位子交換反応の方が上記反応より進行しやすいため、低濃度でも明確に応答したと推定される。

さらに、LbL 膜中で銀イオンが膜中のアミノ基と配位結合していることが CH_3SH ガスへの感度に影響しているかどうか確認するために、0.1wt% のポリエチレングリコール (Mw 4,000,000) に Fig. 4.9 の 9 bilayers の銀担持量と同じなるように酢酸銀を加えた溶液を QCM (金電極) 上に 9 bilayers と同じ膜質量になるようにキャストしたサンプルの CH_3SH ガス (20 ppb) への応答を確認した。その結果を Fig. 4.14 に示す。

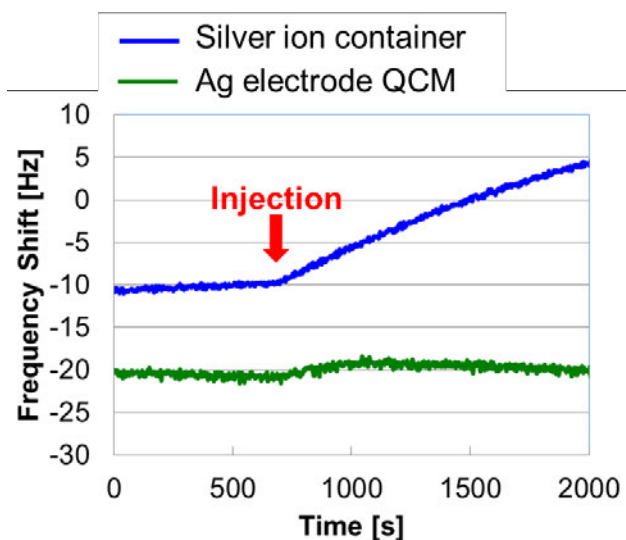


Fig. 4.13. Responses of coating-free Ag electrode QCM and silver ion container-coated QCM to 20 ppb of CH_3SH .

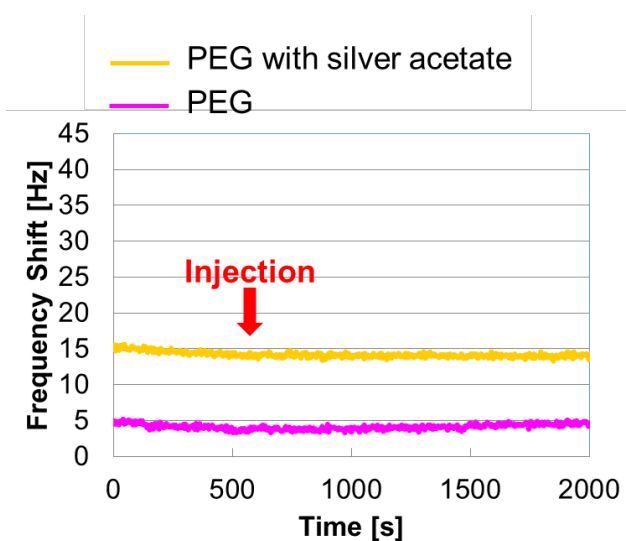


Fig. 4.14. Responses of the QCM quartz crystals coated with a PEG film or a PEG film containing silver acetate on exposure to 20 ppb of CH_3SH .

Fig. 4.14 より、ポリエチレングリコールに酢酸銀を加えただけではメチルメルカプタンが吸着しないことが明らかになった（銀を加えていない 0.1wt%のポリエチレングリコールをキャストしたサンプルも応答していない）。これらの結果より、本研究で用いた高分子金属錯体膜の低濃度（20 ppb）のメチルメルカプタンの吸着機構は、アミノ基に配位した金属イオンによる化学吸着であることが示唆された。銀イオンが担持された LbL 膜のメチルメル

カプタン吸着機構を Fig. 4.14 に示す。

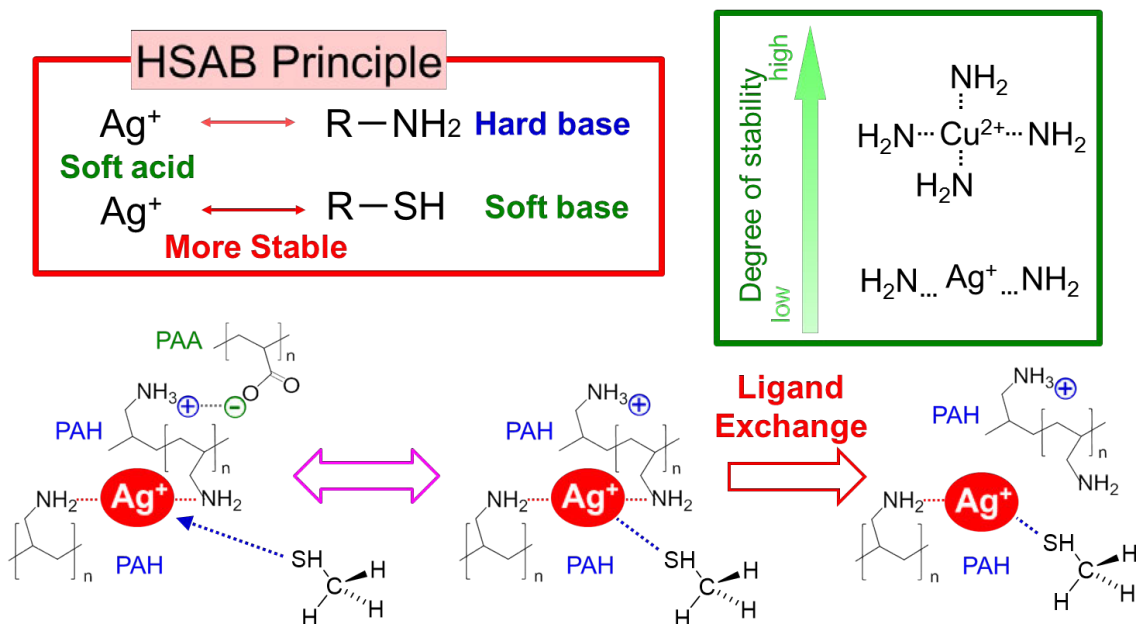


Fig. 4.15. Schematic of the response process between silver ions and CH_3SH .

Ralph Pearson により提唱された HASB 則^[43]によると、一般に軟らかい酸と軟らかい塩基の組み合わせは反応しやすく強い結合を形成する。硬い酸としては電気陰性度が低く、周期表のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、電荷の高い軽い金属イオンが挙げられ、軟らかい酸としては、電気陰性度が高く、銀、銅、鉛、水銀などの遷移金属イオンが該当する。硬い塩基としては電気陰性度が比較的大きいハロゲンイオン、アンモニア ($-\text{NH}_2$)、水酸化物イオン、硝酸イオンなどが挙げられ、軟らかい塩基としては電気陰性度が比較的小さいヨウ素、チオール ($-\text{SH}$) などが該当する。HSAB 則は主に錯体中の金属イオンと配位子の相性を示し、硬さ・柔らかさの指標として化学硬度 η が用いられる。 η は次の式で表される。

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (4-2)$$

I はイオン化エネルギー、 A は電子親和力であり、化学硬度が大きいほど硬い酸・塩基である。 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 R-SH 、 R-NH_2 の化学硬度は 8.3, 6.9, 4.1, 5.3 である^[44]。 Cu^{2+} よりもやわらかい酸である Ag^+ は硬い塩基である R-NH_2 よりも柔らかい塩基 R-SH の方が反応しやすい。 Cu^{2+} は柔らかい酸の中でも化学硬度が高いため、 R-SH と R-NH_2 の反応性の差が小さい。前述した錯体の安定度定数の関係及び、HSAB 則のどちらからでも Cu^{2+} が Ag^+ と比べてメチルメルカプタンと反応しづらいことが分かった。

一方、Lam らもゼオライト中に Cu^{2+} と Ag^+ を担持した場合のアンモニアとメルカプタン

の吸着特性の違いについて報告している^[45]。その報告によると、 Ag^+ を担持したゼオライトの方が Cu^{2+} を担持したものよりも、メルカプタンの吸着量が多く、アンモニアの吸着量が少なくなる。この結果は、本研究の傾向と一致している。

これらの結果を纏めると、LbL 膜中の銀イオンは銀アンミン錯体として LbL 膜中に保持されている可能性が高く、銀イオンを担持した LbL 膜のみが低濃度のメチルメルカプタンに反応したのはその錯体の配位子交換反応によることが示唆された。

最後に、本研究で作製したメチルメルカプタン QCM ガス検出器の選択性と CH_3SH ガス濃度依存性の結果を Fig. 4.16 と Fig. 4.17 に示す。選択性を比較するために用いた R は注入後 2000 s での応答量[Hz]を注入したガス濃度[ppm]で割った値である。 CH_3SH ガス濃度依存性については、作製した QCM ガス検出器の注入後～200 秒後までの反応速度（傾き）を計算してその値とガス濃度の関係を示した。

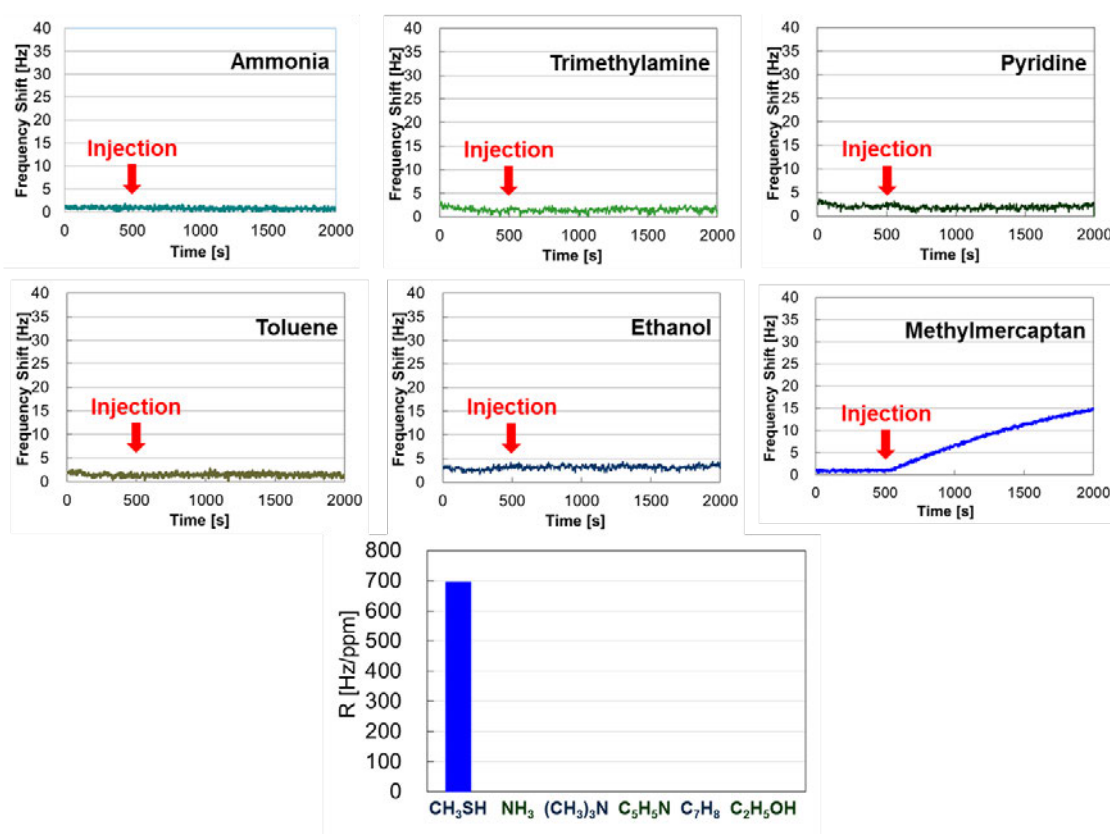


Fig. 4.16. Responses of silver ion container-coated QCM on exposure to ammonia gas (3 ppm), trimethylamine (3 ppm), pyridine (4 ppm), toluene (2 ppm), ethanol (8 ppm) or methylmercaptan (20 ppb) and R-values of the silver ion container-coated QCM for these gases.

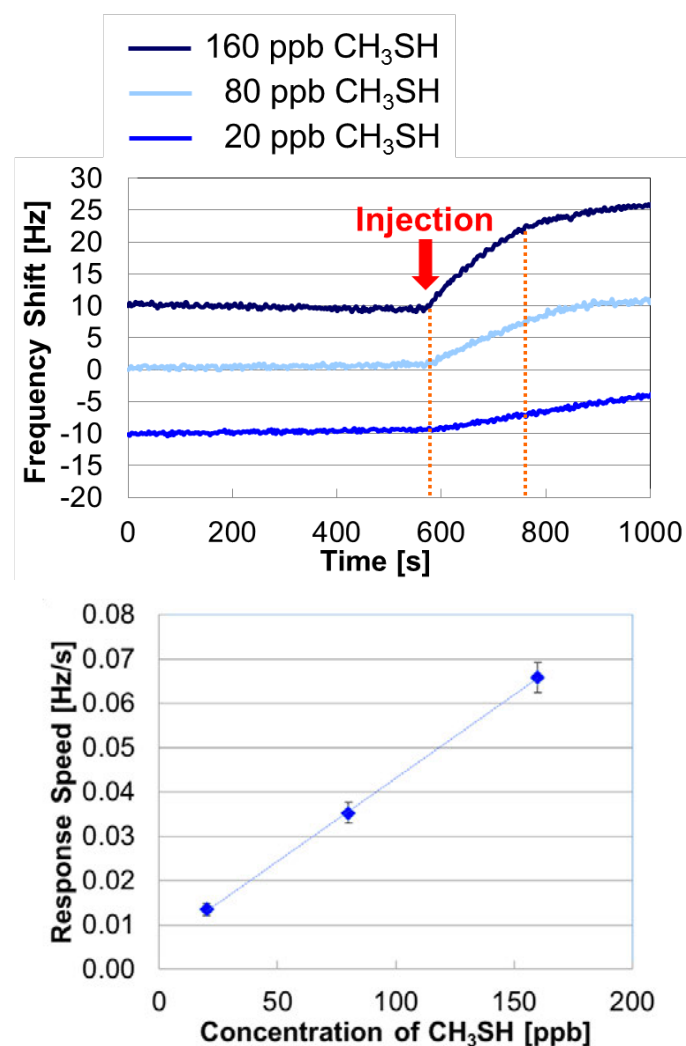


Fig. 4.17. Relationship between response speed and CH₃SH concentration for the silver ion container-coated QCM.

Fig. 4.16 より、銀イオンと配位結合した (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜を感応膜として用いた QCM ガス検出器は、アミン類や芳香族化合物などのその他の悪臭 (NH₃, (CH₃)₃N, C₅H₅N, C₇H₈, C₂H₅OH) に対しては応答せず、優れた選択性を示すことが明らかになった。さらに、Fig.4.17 より、作製した QCM ガス検出器の初期の応答速度は CH₃SH ガス濃度と線形相関を示すことが確認できた。この検量線を基にガス検出後の応答の傾きでガス濃度も推算できる。

これらの結果より、銀イオンと配位結合した (PAH11.5/PAA9.0)₉ 膜はメチルメルカプタンに対して優れた感度、高い選択性を示す QCM ガス検出器として有用な材料であることが示された。安定度定数が配位子よりもガスの方が高く、配位子と金属イオンが常温常圧下で安定な錯体を形成する組み合わせであれば、金属と配位結合する官能基を有する他のガスに対してこの手法を拡張できると考えられる。

4.5. まとめ

本研究で新たに発見した銀イオンが配位結合された LbL 膜を感応膜として用いた QCM ガス検出器は、メチルメルカプタンに対して優れた感度（検出下限：20 ppb 以下）と選択性を示すことが明らかになった。この検出器は当研究室にてこれまで検討していた QCM ガスセンサ^[11]よりも外乱（湿度）の影響が小さく、再現性も良好であった。従来の方は解離したメチルメルカプタンに反応していたため、低濃度ではほとんど解離が起きず、感度が低かったが、本研究の手法はメチルメルカプタンと直接反応するため、低濃度でも反応したと考えられる。また、アミン類や芳香族化合物などのその他の悪臭（ NH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, C_7H_8 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）に対しては反応を示さないことから、火山噴火予測、食品検査、生活環境分析および医療診断などの幅広い分野で使用できる技術であると考えられる。ただし、湿度によって反応量が変化することも分かってきており、実環境で使用する場合は、湿度センサの併用(マルチセンシング)が必要である。

さらに、メチルメルカプタンの吸着が配位子交換反応によって生じていることが示唆され、前章で報告した FT-IR スペクトルの解析結果を補完する結果も得られた。

このような高分子金属錯体膜は、各種反応の反応点として有用である。そこで、次章では金属イオンと Si-H 基の酸化還元反応を用いて潤滑液を固定化した防汚コーティングについて述べる。

参考文献

- [1] S. K. Pandey, K.-H. Kim, *Trends Anal. Chem.* 30[5] (2011) 784–796.
- [2] S. Rappert, R. Muller, *Waste Manage.* 25 (2005) 887–907.
- [3] R. E. Lacey, S. Mukhtar, J. B. Carey, Ullman J. L. *J. Appl. Poult. Res.* 13 (2004) 500–508.
- [4] C.-J. Tsai, M.-L. Chen, A.-D. Ye, M.-S. Chou, S.-H. Shen, I-F. Mao, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 8246–8251.
- [5] F. V. J. Wilby, *Air Pollut. Control Assoc.* 19[2] (1969) 96–100.
- [6] X. Chu, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 305–307.
- [7] C. Liu, K. Hayashi, K. Toko, *Sens. Actuators, B* 161 (2012) 504–509.
- [8] N. Tanda, J. Washio, K. Ikawa, K. Suzuki, T. Koseki, M. Iwakura, *J. Dent.* 35 (2007) 552–557.
- [9] 新田正義, 武田義章, 原留美吉, 『ガスセンサとその応用〔原理・製法から応用システムまで〕』, パワー社, 1987.
- [10] M. Seyama, Y. Iwasaki, S. Ogawa, I. Sugimoto, A. Tate, O. Niwa, *Anal. Chem.* 77 (2005) 4228–4234.
- [11] M. Kikuchi, S. Shiratori, *Sens. Actuators, B* 108 (2005) 564–571.
- [12] Md. A. K. Azad, S. Ohira, K. Toda, *Anal. Chem.* 78 (2006) 6252–6259.
- [13] K. Mitsubayashi, T. Minamide, K. Otsuka, H. Kudo, H. Saito, *Anal. Chim. Acta* 573–574 (2006) 75–80.
- [14] M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Anal. Chem.* 86 (2014) 1949–1952.
- [15] X. Jin, Y. Huang, A. Mason, X. Zeng, *Anal. Chem.* 81 (2009) 595–603.
- [16] D. A. Buttry, M. D. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355–1379.
- [17] S.-W. Lee, N. Takahara, S. Korposh, D.-H. Yang, K. Toko, T. Kunitake, *Anal. Chem.* 82 (2010) 2228–2236.
- [18] Q. Ji, S. B. Yoon, J. P. Hill, A. Vinu, J.-S. Yu, K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4220–4221.
- [19] K. Ariga, K. Minami, L. K. Shrestha, *Analyst* 141 (2016) 2629–2638.
- [20] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. V. Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
- [21] M. Procek, A. Stolarczyk, T. Pustelny, E. Maciak, *Sensors* 15 (2015) 9563–9581.
- [22] M. Benz, L. Benz, S. V. Patel, *Anal. Chem.* 87 (2015) 2779–2787.
- [23] J. W. Grate, L. K. Moore, D. E. Janzen, D. J. Veltkamp, S. Kaganove, S. M. Drew, K. R. Mann, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1058–1066.
- [24] M. Kikuchi, K. Omori, S. Shiratori, *Sensors* 2 (2004) 718–721.

- [25] G. Z. Sauerbrey, *Phys.* 155[2] (1959) 206–222.
- [26] J. Luong, R. Gras, H. J. Cortes, R. A. Shellie, *Anal. Chem.* 85 (2013) 3369–3373.
- [27] P. A. Vazquez-Landaverde, J. A. Torres, M. C. Qian, *J. Dairy Sci.* 89 (2006) 2919–2927.
- [28] F. Lestremiau, V. Desauziers, J.-C. Roux, J.-L. Fanlo, *J. Chromatogr. A* 999 (2003) 71–80.
- [29] T. Minamidea, K. Mitsubayashi, H. Saito, *Sens. Actuators, B* 108 (2005) 639–645.
- [30] N. A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature* 406 (2000) 710–713.
- [31] Y. Tanaka, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators, B* 119 (2006) 84–88.
- [32] F.-X. Xiao, M. Pagliaro, Y.-J. Xu, B. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3088–3121.
- [33] K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K. C.-W. Wu, J. P. Hill, *Chem. Lett.* 43 (2014) 36–68.
- [34] G. Rydzek, Q. Ji, M. Li, P. Schaaf, J. P. Hill, F. Boulmedais, K. Ariga, *Nano Today* 10 (2015) 138–167.
- [35] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Lett.* 3[9] (2003) 1203–1207.
- [36] Y. Tsuge, T. Moriya, S. Shiratori, *Langmuir* 32 (2016) 7219–7227.
- [37] B. J. Murray, Q. Li, J. T. Newberg, E. J. Menke, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *Nano Lett.* 5[11] (2005) 2319–2324.
- [38] S. K. Megarajan, S. Rayalu, M. Nishibori, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, *ACS Catal.* 5 (2015) 301–309.
- [39] S. Contarini, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 90[8] (1986) 1630–1632.
- [40] H. Y. Chen, L. Chen, J. Lin, K. L. Tan, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1417–1423.
- [41] H. Irving, R. J. P. Williams, D. J. Ferrett, A. E. Williams, *Journal of the Chemical Society* (1954) 3494–3504.
- [42] D. A. Buttry, M. D. Ward, *Chem. Rev.* 92 (1902) 1355–1379.
- [43] T.-L. HO, *Chem. Rev.* 75[1] (1975) 1–20.
- [44] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516.
- [45] K. F. Lam, K. L. Yeung, G. McKay, *Langmuir* 22 (2006) 9632–9641.

第5章 潤滑油を固定化した電解質高分子膜の滑液膜への応用

機械的耐久性・耐溶剤性に優れる防汚コーティングは太陽電池、建材、自動車・船やカメラなどの電子機器から医療機器まで非常に幅広い分野で使用できる。そのような中、超撥水表面^[1-10]や Slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS)^[10-17]などの防汚コーティングに関する研究が活発に行われている。さらに SLIPS を応用した技術もいくつか出てきており、芳香族やシリコンで表面修飾した平滑膜に潤滑液を保持する技術や有機膜中に潤滑液を反応させる技術などがある^[18-20]。しかしながら、超撥水表面は微細な凹凸構造で優れた撥水性を発現しているため、物理的な力で表面の凹凸構造が壊れると撥水性が大きく低下する。それに加えて、その表面は水などの表面張力の大きな液体に対しては Cassie-Baxter 状態を維持できるが、沸騰水や有機溶剤などの低表面張力液体に対しては液滴が凹凸に浸透して Wenzel 状態となり、防汚性能が大きく低下する (Fig. 5.1)^[1]。

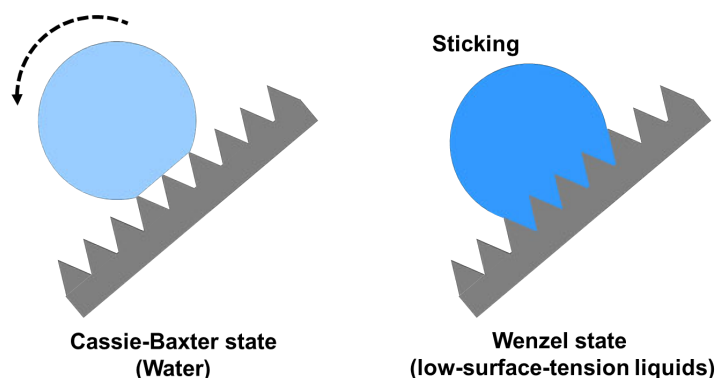


Fig. 5.1. Wetting state of water and low-surface-tension liquids on superhydrophobic surfaces.

一方、SLIPS とは、食虫植物であるウツボカズラが分泌液で虫を滑らせていることを生体模倣し、疎水性の多孔質膜を用いて潤滑液を毛細管力や疎水性相互作用で保持した技術である (Fig. 5.2)。その特徴として、潤滑液と水が交じり合わないことを利用した優れた撥水性と様々な表面張力の液体に対して非常に低い転落角を示すことが挙げられる。しかし、SLIPS 上の潤滑液は毛細管力や疎水性相互作用などの弱い力で保持されているため、擦ったり、溶剤をかけたりすると容易に取れてしまい、防汚性能が失われることが問題となっており、その解決が望まれている。

LbL 法を用いた SLIPS の報告もあるが^[9, 10]、いずれも LbL 法で疎水性の凹凸構造を作製

し、その上に潤滑液を保持する従来の SLIPS である。そこで、SLIPS の課題である耐久性を改善することを目的として、3 章で述べた LbL 膜中のアミノ基と配位結合した金属イオンを潤滑液の反応点として利用（触媒的利用）し、LbL 膜上に潤滑液を固定化できるか検討を行った。

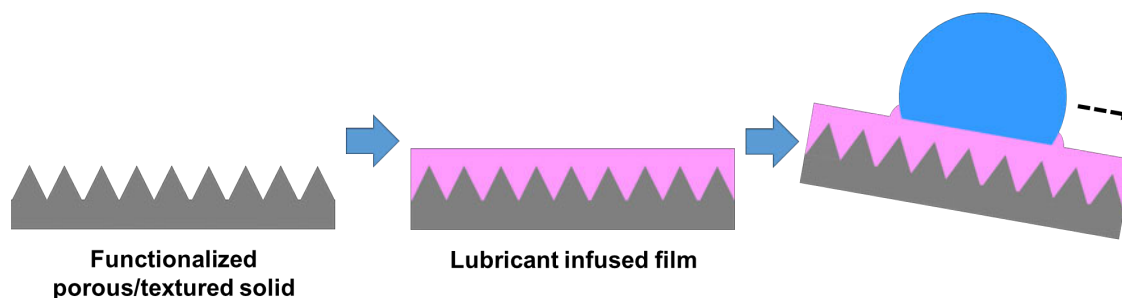


Fig. 5.2. Schematics showing the fabrication of SLIPS by infusing lubricant on functionalized porous/textured solids.

5.1. 実験方法

弱電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、分子量 250,000、Fig. 2.3(a)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(acrylic acid) (PAA、分子量 120,000-200,000、Fig. 2.3(b)) (Polyscience)を用いた。潤滑液として、Polymethylhydrosiloxane (PMHS、Shin-Etsu Chemical) と polydimethylsiloxane (PDMS、Shin-Etsu Chemical)、amine-modified polydimethylsiloxane (APDMS、Shin-Etsu Chemical)を用いた。電解質高分子はいずれの溶液も 18.3 M Ω の超純水を用いて濃度 10^{-2} M に調製した。PAH、PAA 水溶液の pH は、水酸化ナトリウムを用いて、それぞれ pH 11.5・pH 9.0 に調整した。また、1 M の KOH 水溶液 40 ml と 2-propanol (以後 IPA、Wako) 60 ml を混合したもの (KOH 溶液) をシリコン基板洗浄に用いた。

基板には、スライドガラスとシリコン基板（深さ方向分析用）を用いた。スライドガラスは純水で 10 min 超音波洗浄した。シリコン基板は KOH 溶液で 2 min、純水で 5 min \times 2 回、超音波洗浄したものを使用した。

洗浄したガラス基板及びシリコン基板の上に、余分に付着した電解質高分子を取り除くためにリンスを挟みながら、質量制御型交互吸着膜自動作製装置 (Tsubakimoto chain Co.、Nano film maker) を用いて、電解質高分子を製膜した。PAH、リンス \times 3、PAA、リンス \times 3 の順に浸漬したものを 1 bilayer とした。電解質高分子水溶液への吸着時間は PAH、PAA と

もに 5 min とし、超純水で 2 min、1 min、1 min と 3 回に分けてリンスした。作製した LbL 膜 (3, 6, 7, 8, 9, 15 bilayers) は、N₂ ブローによって余分な純水を除去し、60 °C、30 min 乾燥した。

この LbL 膜を 1-6 mM の金属イオン水溶液 (酢酸銀、酢酸銅) に 4 h 浸漬して N₂ ブローによって余分な溶液を除去し、60 °C、30min 真空乾燥した。潤滑液を LbL 膜上に滴下し、スピンドーターを用いて余分な潤滑液を取り除くとともに均一な液膜を形成した (1000 rpm で 10 s → 2000 rpm で 20 s)。その膜を 60-150 °C、1-3 h 熱処理した。固定化されていない潤滑液をアセトンで除去し、N₂ ブローによって余分なアセトンを除去した。反応後、完全に固定化されていない潤滑液を取り除いていない膜を semi-SLIC 膜とし、その潤滑液をアセトンで除去した膜を Slippery liquid-immobilized coating (SLIC) 膜とした。

比較用の SLIPS 膜については、Nishioka らの作製方法を参考に製膜した^[21]。シリカ微粒子 (粒径 40nm、Aerosil) をエタノールに分散し、tetraethylorthosilicate (Wako) と decyltrimethoxysilane (Shin-Etsu Chemical) を sol-gel 法を用いて粒子表面を修飾する。これらのシランカップリング剤は粒子間の架橋剤としても機能する。この溶液をディップコートでガラス基板上に製膜し、SLIPS の撥水性を有する多孔質下地層とした。この下地層の上に PMHS の液膜を上述の方法で形成した。

SLIPS と semi-SLIC 膜については次に示す耐久性試験を行い、試験前後での滑液性能を確認した ((a)スピンドーターで高速回転 (6000 rpm 5min)、b)エタノールを含浸させたコットンで摩耗 (31.83g/cm² の力で)、c)アセトンに 1 h 浸漬、d)アセトン中で 1 min 超音波洗浄)。

作製した LbL 膜及び SLIC 膜の構造を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、Hitachi、S-4700 と FEI Company、Sirion) とレーザー顕微鏡 (KEYENCE、VHX-1000) を用いて観察した。得られた膜の表面構造を原子間力顕微鏡 (AFM、Hitachi、AFM5100N) のタッピングモードで解析した。試料の膜厚はエリプソメータ (Auto SE、Horiba) で測定した。作製した膜の表面状態及び組成は光電子分光装置 (XPS、JEOL、JPS-9010TR、MgK α 、帯電補正:C1s 285.0) を用いて分析・評価を行った。XPS はシリコン基板上に製膜した試料の深さ方向分析 (表面近傍) でも用いた。膜全体の深さ方向分析はグロー放電発光分析 (GDOES、Horiba、JV-5000RF) で分析・評価した。試料の透過率は紫外可視分光光度計 (UV-vis、shimadzu、UVmini-1240) で測定した。試料表面の濡れ性(接触角)と滑り性(転落角)は接触角計 (Kyowa Interface Science Co. Ltd.、CA-DT) で測定を行った。

5.2. 潤滑油を固定化した電解質高分子膜 (SLIC 膜) の物性評価

潤滑油を固定化した膜 (SLIC 膜) と semi-SLIC 膜は Polymethylhydrosiloxane (PMHS) を

銀イオンが担持された(PAH11.5/PAA9.0)膜の表面で反応させて作製した。作製条件の検討結果は後述する。まず初めに従来技術である SLIPS と semi-SLIC 膜の耐久試験前後の滑液性能を比較した。その結果を Table 5.1 に示す。

Table 5.1. Water contact angles and sliding angles of SLIPS and semi-SLIC film before and after chemical and physical treatments.

	Contact angle [°]		Sliding angle [°]	
	SLIPS	Semi-SLIC film	SLIPS	Semi-SLIC film
Before treatment	93	92	1	2
After spinning at 6000 rpm for 5 min	105	96	6	2
After abrasion test against cotton soaked with ethanol once	92	80	>90	4
After immersion in acetone for 1 h	121	102	84	27
After ultrasonication in acetone for 1 min	138	104	>90	32

Table 5.1 より SLIPS と Semi-SLIC 膜ともに耐久試験前は水に対して優れた滑液性能を示していた。しかし、SLIPS は a)スピンのコーターで高速回転すること、b)エタノールを含侵させたコットンで擦ること、c)アセトンに 1 h 浸漬すること、d)アセトン中で 1 min 超音波洗浄することで、表面の潤滑液が取り除かれるため、滑液性能が低下した。a)・c)・d)の試験後に接触角が上がっているのは、遠心力・溶剤洗浄・超音波で潤滑液がなくなり、下地の超撥水表面が剥き出しになったためである。b)摩耗試験で接触角が上昇していないのは、摩耗により下地の超撥水表面の凹凸構造が壊れたためである。一方、semi-SLIC 膜は、遠心力や摩耗により潤滑液が完全に取り除かれないため、滑液性能がほとんど変化していなかった。また、アセトンへの浸漬及びアセトン中での超音波洗浄を行っても滑液性能を維持していた。この結果より、アセトン洗浄により完全に固定化されていない潤滑液を除去した SLIC 膜の表面に潤滑液が固定化されていることが示唆された。次に、SLIPS と SLIC 膜の透明性を比較した結果を Fig. 5.3 に示す。

Fig. 5.3 の UV-vis 測定の結果より、いずれもガラス基板とほぼ同等の透明性を示し、ガラス基板上に製膜した SLIC 膜の可視光における透過率は 85%以上であった。SLIC 膜の 450 nm 程度にある透過率の低下は、生成した銀ナノ粒子のプラズモン吸収によるものである。詳細は後述する。

さらに、アセトン洗浄後に 60-70 °C の熱水をかける試験を行った結果 (Fig. 5.4)、アセトン洗浄前は SLIPS と SLIC 膜ともに優れた滑液性能を示したが、洗浄後では SLIPS は熱水が凹凸構造に引っかかり、滑液性能を失っていた。SLIC 膜は洗浄後でも滑液性能を維持していた。また、アセトン洗浄後の SLIPS は膜が白濁し、下地層の超撥水膜が剥き出しになっていることが確認できた。

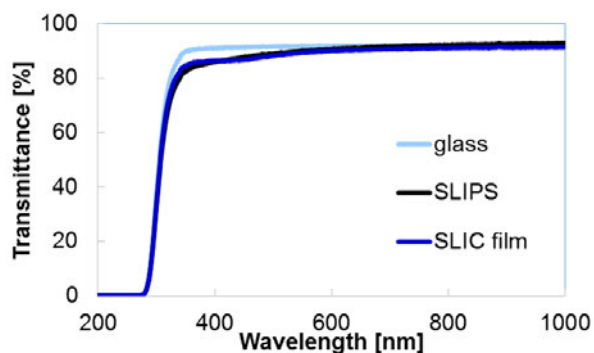


Fig. 5.3. UV-vis transmittance spectra of SLIPS and the SLIC film and slide glass used as substrate.



Fig. 5.4. Hot water test of SLIPS and SLIC film.

これらの結果より、SLIC 膜は銀イオンが担持された(PAH11.5/PAA9.0)₇膜上に潤滑液が固定化され、固定化された潤滑液によって滑液性能が維持されることが示唆された。PMHS を潤滑液として用いて作製した SLIC 膜の最適化検討の結果を Table 5.2 に示す。また、LbL 膜の bilayer 数と膜厚の関係を Fig. 5.5 に、酢酸銀溶液に浸漬する前後の LbL 膜の表面構造を FE-SEM で観察した結果を Fig. 5.6 に、1,2,4 mM 酢酸銀に浸漬した(PAH11.5/PAA9.0)₇膜を用いて作製した SLIC 膜の UV-vis 測定結果を Fig. 5.7 に示す。

Table 5.2 より、水の転落角は LbL 膜の積層数が 7-8 bilayers で最も低い値を示した。7 bilayers 以下で滑液性能が低下したのは、Fig. 5.5 より LbL 膜の膜厚が薄く、潤滑液を固定化できるほどの膜厚に達していなかったためである。また、9 bilayers 以上で滑液性能が低下した要因としては、LbL 膜が表面に凹凸構造を有するため (Fig. 3.5 と 5.6)、その凹凸に液滴が引っ掛かったことが考えられる。また、天神林らの報告^[18]からも、表面が平滑な膜上に潤滑液を保持した方が滑液性能は向上するため、本研究では表面に凹凸構造を有さない 7 bilayers を用いて検討を行った。

Table 5.2. Water contact angle and sliding angle of the SLIC film prepared under various conditions.

Bilayers	Silver acetate concentration	Reaction temperature	Reaction time	Contact angle [°]		Sliding angle [°]	
				Ave.	S.D.	Ave.	S.D.
3 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	101	0.8	47	2.4
6 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	105	1.2	36	7.6
7 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	105	0.0	31	5.6
8 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	104	4.1	30	2.1
9 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	105	2.4	36	3.3
15 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	109	0.9	56	26.6
7 bi	1 mM	100 °C	1 Hr	105	1.2	32	1.6
7 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	105	0.0	31	5.6
7 bi	4 mM	100 °C	1 Hr	102	0.5	28	1.7
7 bi	6 mM	100 °C	1 Hr	92	1.2	>90	-
7 bi	2 mM	60 °C	1 Hr	98	1.9	>90	-
7 bi	2 mM	60 °C	3 Hr	101	1.9	77	12.5
7 bi	2 mM	80 °C	1 Hr	103	0.0	33	3.9
7 bi	2 mM	100 °C	1 Hr	105	0.0	31	5.6
7 bi	2 mM	120 °C	1 Hr	105	0.8	32	2.1
7 bi	2 mM	150 °C	1 Hr	103	0.8	29	5.0

Fig. 5.7 より、SLIC 膜は浸漬した酢酸銀溶液の濃度が増加するとともに透過率が低下した。LbL 膜を浸漬した酢酸銀溶液の濃度の最適値は透明性の観点から、1-2 mM であった。LbL 膜中の銀イオン濃度が増加すると酸化還元反応で生成する銀ナノ粒子が増加して、銀ナノ粒子由来のプラズモン吸収（450 nm 付近）が増え、SLIC 膜の可視光領域での透過率が低下する。詳細は後述する。

また、6 mM になると LbL 膜中の銀イオン量が多くなり過ぎ、a)膜表面に撥水性を有さない銀イオンが多く点在すること、b)表面の潤滑液が完全に固化してしまうことで固定化された潤滑液の運動性が低下し、滑液性能が低下したと推定している。

さらに、Table 5.2 より、潤滑液と LbL 膜の反応温度が 80 °C 未満になると水の転落角が低下した。これは、潤滑液と LbL 膜の反応は室温～60 °C でも進行するが、反応速度が遅かったため、十分に潤滑液を固定化できなかったことが要因である。一方、ウェットプロセスの特徴である低温製膜を生かすため、可能な限り低い温度で製膜できると好ましい。これらの結果より、SLIC 膜の最適な製膜条件は LbL 膜の積層数が 7-8 bilayers、浸漬する酢酸銀水溶液濃度が 1-2 mM、反応温度が 80-100 °C であった。

次項では、最適化検討で得られた条件を用いて、潤滑液の固定化及びゲル化の要因を究明検討した結果を述べる。

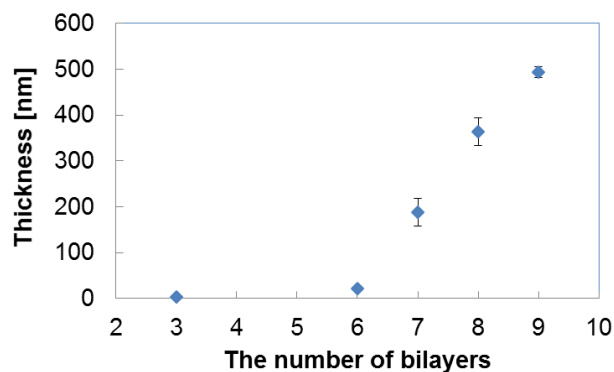


Fig. 5.5. Relationship between Film thickness and bilayers of LbL films.

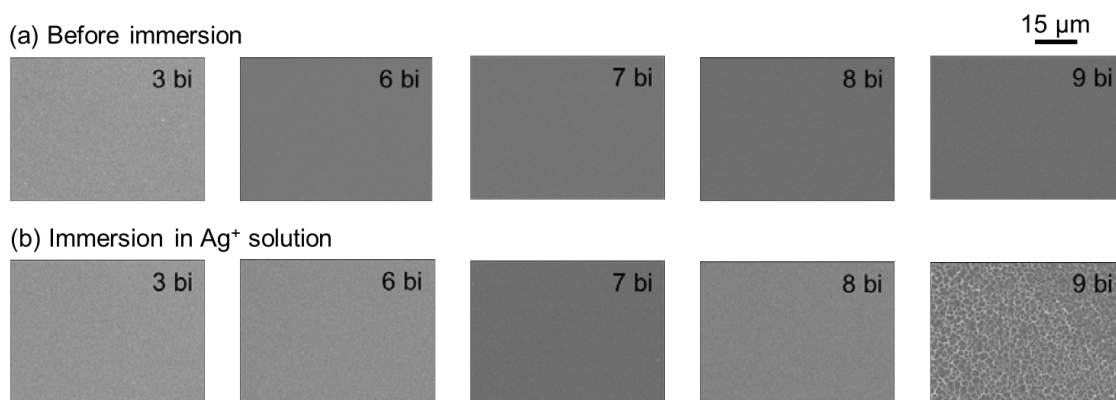


Fig. 5.6. FE-SEM surface images of (PAH11.5/PAA9.0)_n films on slide glass (n = 3, 6-9) before and after immersion in 1 mM silver acetate aqueous solution.

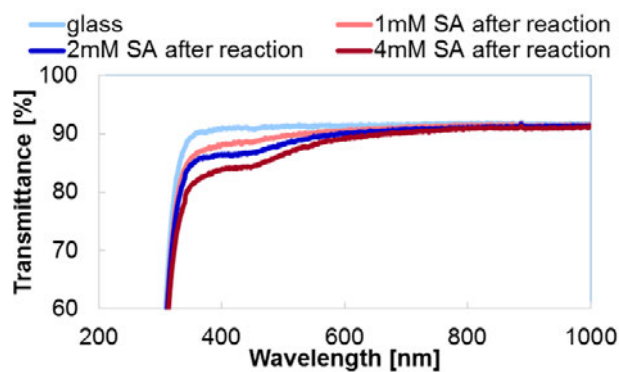


Fig. 5.7. UV-vis transmittance spectra of the SLIC films as a function of silver acetate solution concentration and slide glass used as substrate.

5.3. SLIC 膜の滑り性評価

SLIC 膜がアセトン洗浄後も滑液性能を示すためのファクターとして、1) 金属イオンの有無と 2) 潤滑液の官能基の種類が挙げられる。金属イオンが滑液性能に与える影響について調べるために、酢酸銀溶液に浸漬した LbL 膜と浸漬していない LbL 膜の接触角と転落角を比較した。その結果を Fig. 5.8(a)に示す。潤滑液の与える影響を確認するために、Si-H を有する PMHS、官能基を有さない PDMS、アミノ基を有する APDMS を潤滑液として用いた場合の接触角と転落角を比較した。その結果を Fig. 5.8(b)に示す。

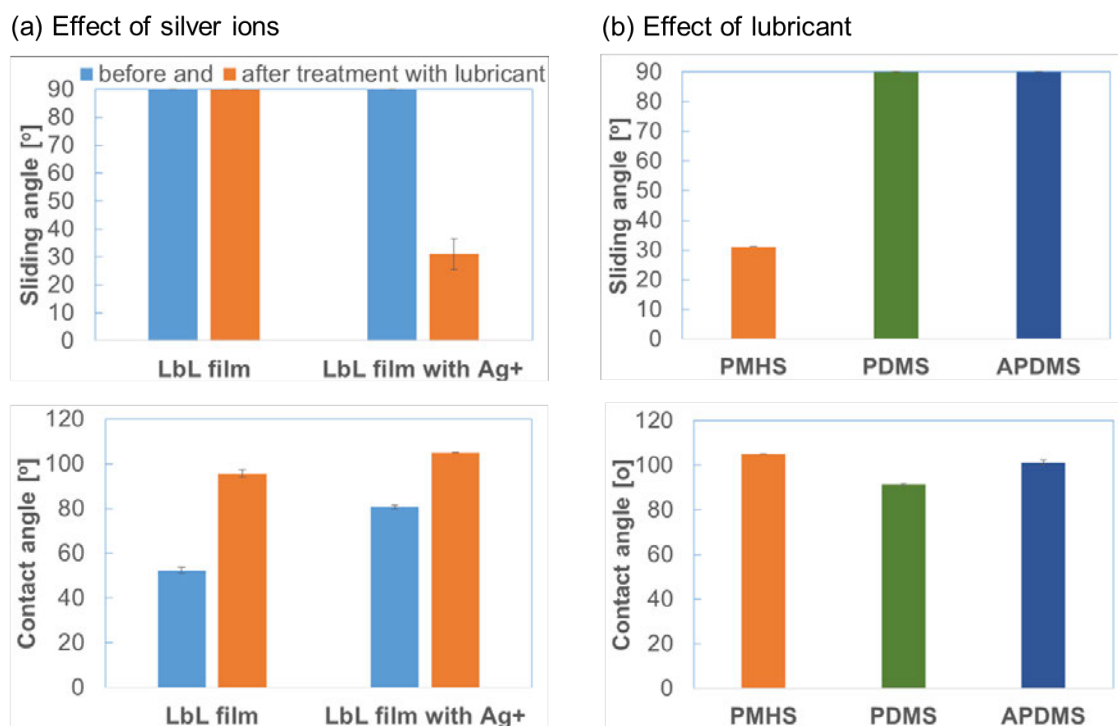


Fig. 5.8. Water contact angles and sliding angles of SLIC films: (a) formed using LbL films with and without Ag⁺ ions and (b) treated with various lubricants (PMHS, PDMS, and APDMS).

Fig. 5.8(a)より、銀イオンを担持していない LbL 膜を用いて作製した SLIC 膜は潤滑液が付着して接触角は増加しているが、滑液性能は示さなかった。よって、潤滑液を固定化するには、銀イオンが必要であることが明らかになった。また、金属イオンとして Cu²⁺を担持した膜については、イオンの価数が Ag⁺よりも大きいため、酸化還元反応の反応速度が速く、潤滑液を均一に固定化することができなかった。

Fig. 5.8(b)より、Si-H 基を有さない潤滑液は付着により接触角は上昇したが、滑液性は示

さなかった。Si-H 基を有する PMHS のみ滑液性能を示し、潤滑液を固定化するには潤滑液中に Si-H 基を有することが重要なファクターであると示唆された。APDMS の接触角が PDMS より高いのは APDMS が極性の高いアミノ基を有することで LbL 膜との相互作用が大きく、付着量が PDMS よりも多かったためであると推定される。

これらの結果より、潤滑液の固定化には銀イオンと Si-H 基を有する潤滑液が必要であることが明らかになった。次に、潤滑液が固定化された表面の状態について調査した。まず、LbL 膜、銀を担持した LbL 膜、SLIC 膜の表面構造を AFM で観察した結果を Fig. 5.9 に示す。

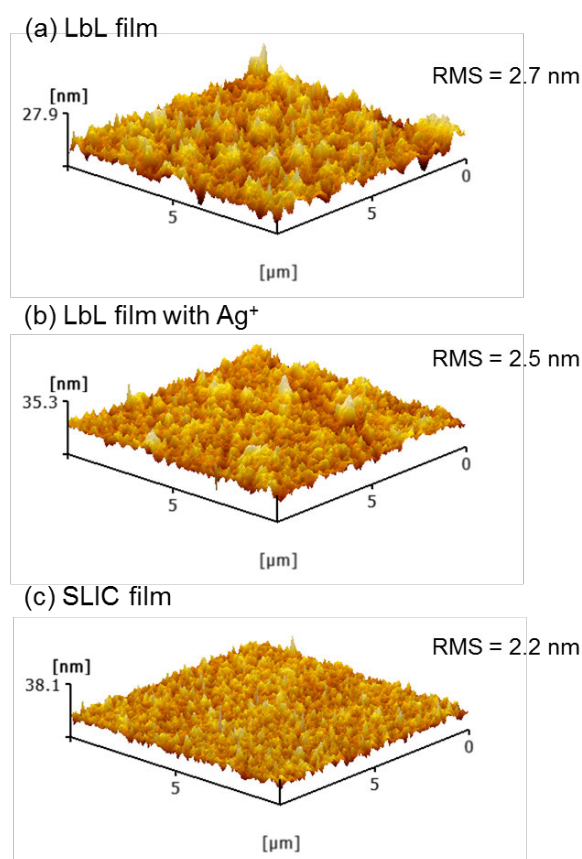


Fig.5.9. AFM 3D images and calculated RMS roughness values of the fabricated films: (a) LbL film, (b) LbL film with Ag^+ ions, and (c) SLIC film.

Fig. 5.9 より、いずれの膜も表面に大きな凹凸構造は観察されず、2-3 nm 程度の表面粗さ (RMS) を示した。RMS は、

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (5-1)$$

[Z_i : 点(X_i, Y_j)における高さの値、 \bar{Z} : Z_i の平均値、 N : 全てのポイント数]

で表され、表面の粗さを示す指標としてよく用いられている。また、銀を担持した LbL 膜よりも SLIC 膜の表面粗さが低下していたことより、表面に潤滑液が固定化されていることが示唆された。

次に、LbL 膜と銀を担持した LbL 膜、SLIC 膜の XPS 分析結果を Fig. 5.10(a)に、UV-vis 測定結果を Fig.5.10(b)に示す。

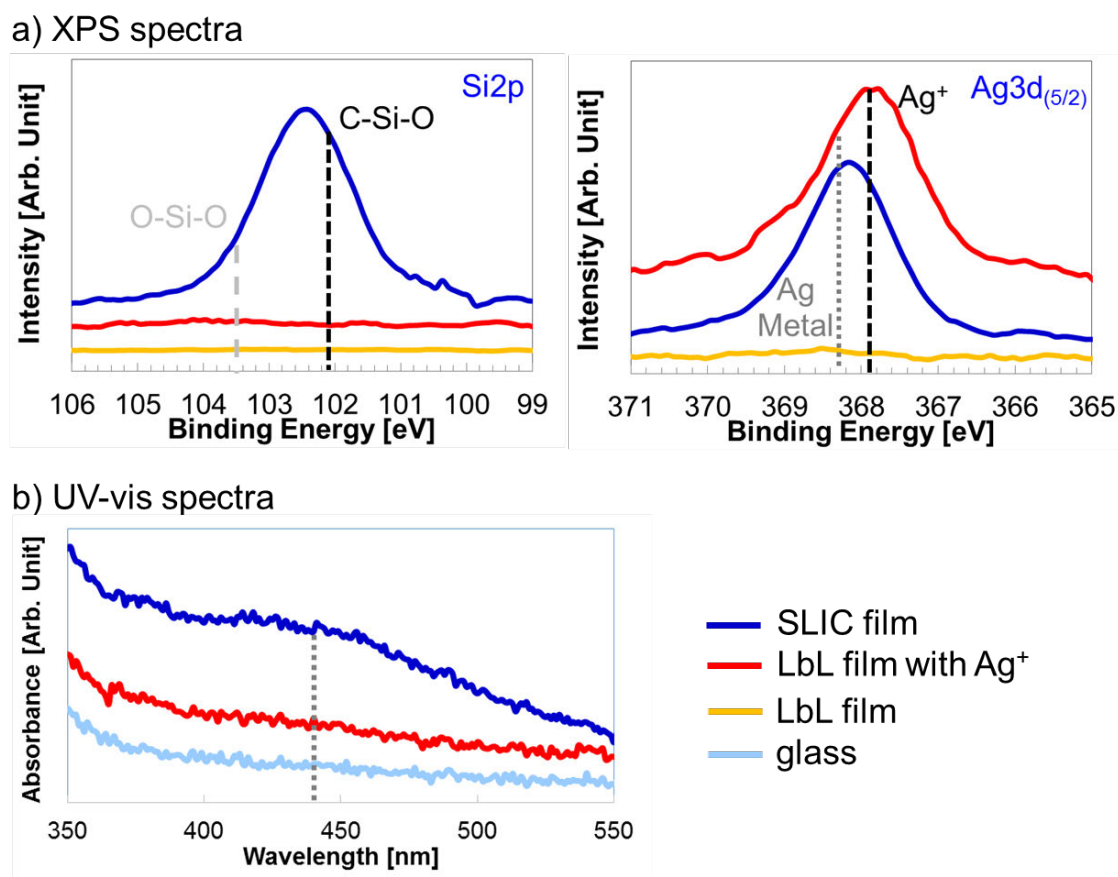


Fig.5.10. Analysis of LbL film, LbL film with silver ions, and SLIC film: (a) XPS spectra in the silicone (2p) and silver ($3d_{5/2}$) binding energy ranges and (b) absorbance spectra as measured by UV-vis absorbance spectroscopy.

Fig. 5.10(a) の XPS 分析結果より、SLIC 膜のみ表面に潤滑液由来のシリコン (Si2p) のスペクトルが検出された。さらに、そのピークはシリコンオイル由来の C-Si-O (102.1 ± 0.1 eV) から高エネルギー側にシフトしており、Si-OH の脱水縮合で得られる O-Si-O 結合由来のピーク (103.5 ± 0.1 eV) が重なっていることが推定された^[22, 23]。使用している原料の構造から考えられる結合のうち、C-Si-O より結合エネルギーが大きいものは O-Si-O しかなく、高エネルギー側にシフトしていることより、O-Si-O が形成されていると考えられる。また、

銀を担持した LbL 膜と SLIC 膜については、銀 ($\text{Ag}_{3d_{5/2}}$) のスペクトルが検出され、銀を担持した LbL 膜については Ag^+ 由来のピーク ($367.9 \pm 0.1 \text{ eV}$) が検出され、SLIC 膜はそれよりも高エネルギー側にシフトしていた。これは、SLIC 膜中の Ag^+ の一部が還元されて Ag ($368.3 \pm 0.1 \text{ eV}$)に変化したことを示す^[24, 25]。

さらに、Fig. 5.10(b) の UV-vis 測定結果より、SLIC 膜のみに 440 nm に吸収があることが明らかになった。この吸収波長は銀ナノ粒子のプラズモン吸収波長域と一致する^[26, 27]。銀イオンを担持した LbL 膜には検出されないため、銀が還元されて銀ナノ粒子になっていることがこの結果からも示唆される。銀ナノ粒子は特定波長の光とカップリングして金属表面の伝導電子が集団的な振動を起こし、表面プラズモン共鳴することが知られている。表面プラズモン共鳴による吸収ピーク波長は銀ナノ粒子の粒径や表面近傍の屈折率によって、400-530 nm の範囲で変化する。粒径が大きくなるとピークの半値幅は大きくなりかつ吸収波長は長波長側にシフトし、粒径 10-14 nm で吸収波長 395-405 nm、粒径 35-50 nm で吸収波長 420 nm、粒径 60-80 nm で吸収波長 438 nm になる。よって、SLIC 膜中の還元された銀ナノ粒子は 60-80 nm 程度の大きさを持つと推定される。LbL 膜を浸漬する酢酸銀水溶液の濃度を 1、2、4mM に変えた場合の UV-vis 測定結果を Fig. 5.11 に示す。

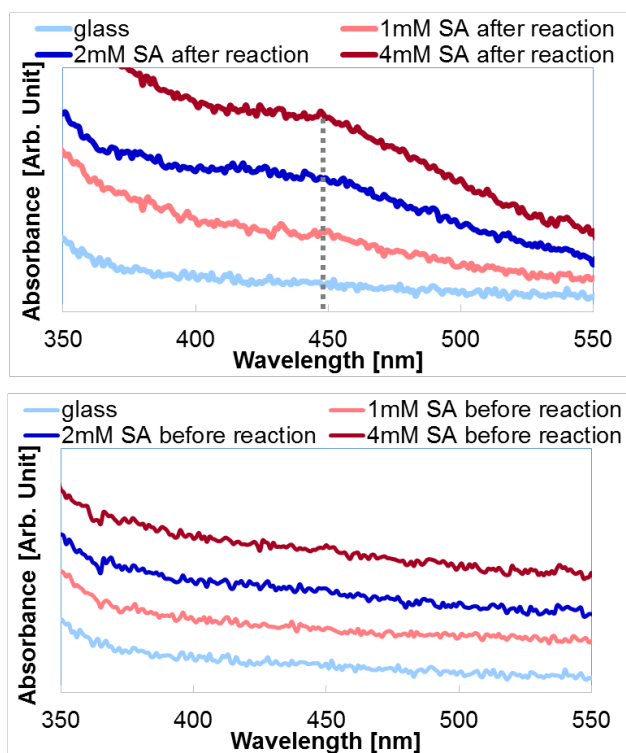


Fig.5.11. UV-vis absorbance spectra of SLIC film and LbL film as a function of silver acetate solution concentration and slide glass used as substrate.

Fig. 5.11 より、LbL 膜を浸漬する溶液の酢酸銀濃度を上げて銀イオン量を増やしても、銀イオンを担持した LbL 膜では吸収が検出されなかった。しかし、SLIC 膜については銀イオン濃度が高くなると、450 nm に吸収ピークが見られ、銀イオン量とともに吸収量が増えた。

これらの結果より、潤滑液と銀イオンが酸化還元反応していることが示唆された。酸化された Si-H 基は Si-OH 基となり、銀イオンは膜中で銀ナノ粒子に還元され、さらに Si-OH 基は脱水縮合反応することによって潤滑液中で O-Si-O 結合を形成したと推定される。潤滑液は LbL 膜上で反応（表面反応）するため、均一系に比べて十分に反応が進行しにくく、架橋が不十分なゲルとして固定化されていると考えられる。このように表面に潤滑液（PMHS）のゲルが固定化されることによって、潤滑液が付着しただけの SLIPS よりも優れた耐久性を示したと考えられる。

次に、SLIC 膜内部でも潤滑液の固定化が生じているか確認するために、深さ方向分析を行った。SLIC 膜全体の元素分布は GDOES を用いて測定し、その結果を Fig. 5.12 に示した。潤滑液由来の炭素、シリコンと LbL 膜由来の炭素、窒素、銀について分析した。また、表面近傍のより詳細な元素分布及び化学結合状態を XPS の深さ方向分析を用いて測定し、その結果を Fig. 5.13 に示した。XPS の深さ方向分析は Ar スパッタで表面を削っては表面を分析するという操作を繰り返した。Ar スパッタ総照射時間 0s、45s、60s、85s、160s のときの潤滑液由来のシリコン(Si2p)と酸素(O1s)のスペクトルと LbL 膜由来の銀(Ag3d_{5/2})、窒素(N1s)のスペクトルの分析結果を示した。

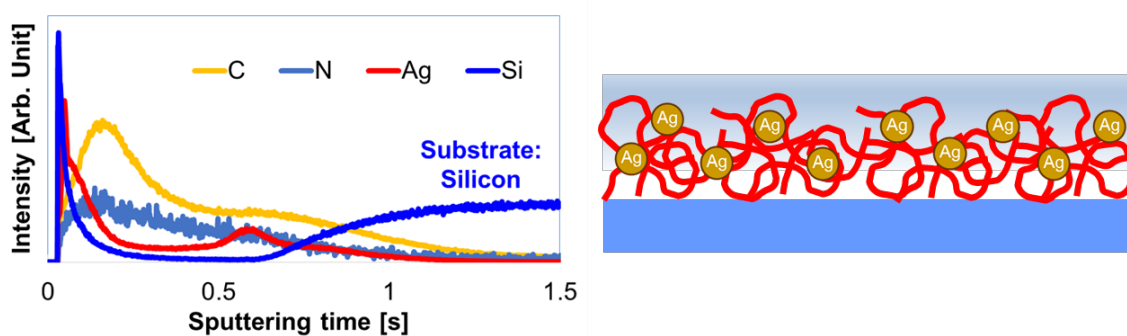


Fig.5.12. Depth profile of SLIC film formed on Si wafer as determined using GDOES.

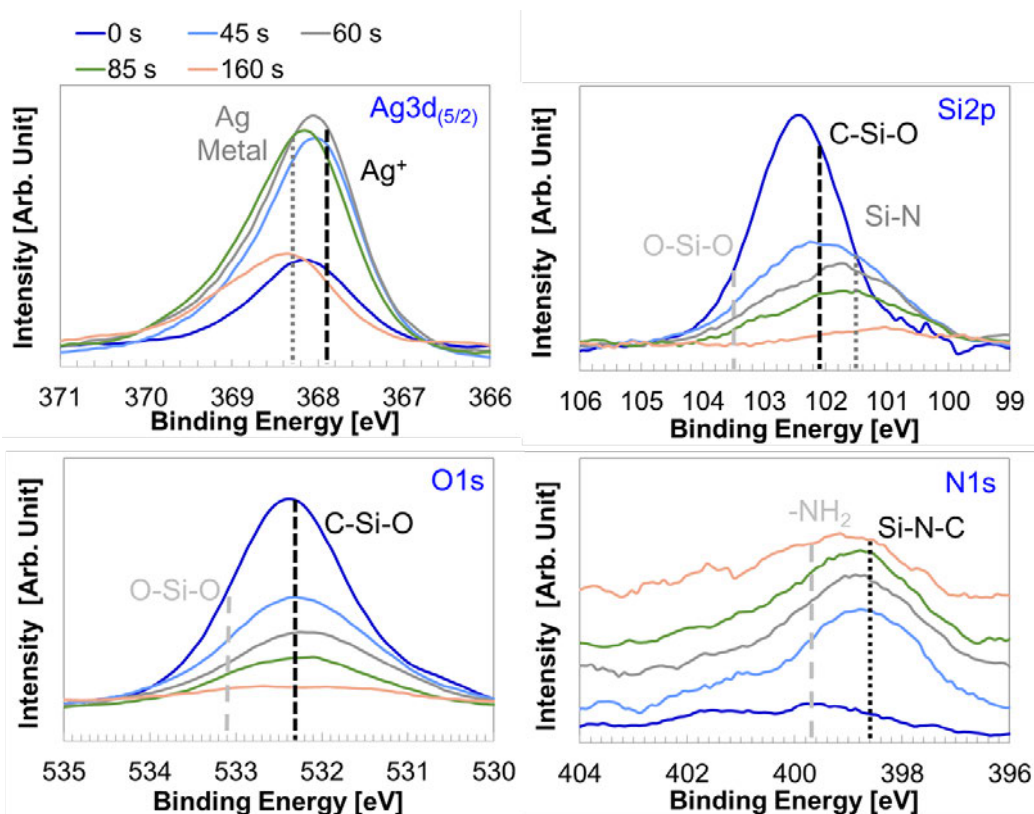


Fig. 5.13. Depth profiles of the area near the surface of the SLIC film obtained using XPS in the silver ($\text{Ag}3d_{5/2}$), silicon ($\text{Si}2p$), oxygen ($\text{O}1s$), and nitrogen ($\text{N}1s$) binding energy ranges.

Fig. 5.12 の GDOES 分析結果より、潤滑液由来のシリコンのピークが最表面に検出され、続いて LbL 膜由来の窒素のピークが検出された。銀については表面近傍に多く検出され、膜内部でも検出された。シリコンのピークについては最表面のみでなく、膜表面近傍にも浸透しているようなスペクトルを示した。これは潤滑液が LbL 膜と混層を形成していることを示しており、XPS の深さ方向分析を用いて表面近傍についてさらに詳細に分析を行った。

Fig.5.13 の XPS の深さ方向分析結果より、銀($\text{Ag}3d_{5/2}$)のスペクトルは最表面でも検出されているが、表層よりも表面近傍の方がその量は多く、膜内部に行くにつれて徐々に量が減少し、膜内部でもなくなることはないことが確認できた。この結果は GDOES の結果と一致している。 $\text{Ag}3d_{5/2}$ のピーク位置について、膜表面では Ag^+ ($367.9 \pm 0.1 \text{ eV}$) と還元された Ag ($368.3 \pm 0.1 \text{ eV}$) が重なった位置に検出され、膜内部に行くにつれて高エネルギー側にシフトした。これは膜内部でも酸化還元反応が生じていること、さらに還元されている銀の量は表層より膜内部の方が多ことを示している。この結果より、膜内部の方がより反応が進行していることが明らかになった。この要因として、膜中には多数のアミノ基があるため、酸化還元反応が生じやすかったことが考えられる。

潤滑液由来のシリコン(Si2p)と酸素(O1s)のスペクトルについては、最表面で最も強く検出され、膜内部にいくにつれて徐々に減少し、最後にはほとんど検出されなくなった^[23]。この結果も GDOES と一致している。また、表層では潤滑液由来の C-Si-O ピーク (102.1 ± 0.1 eV) と潤滑液どうしの結合由来の O-Si-O ピーク (103.5 ± 0.1 eV) が重なった位置にピークが検出されているが、膜内部にいくにつれて低エネルギー側にシフトし、膜内部では LbL 膜のアミノ基と潤滑液の Si-H が結合した Si-N (101.5 ± 0.1 eV)のピーク位置までシフトしていた^[22]。この反応機構として、膜内部では潤滑液中の Si-H 基が銀イオンによりプロトンを引き抜かれ、LbL 膜中のアミノ基と反応していることが考えられる。LbL 膜中には多数のアミノ基があるため、積極的に酸化還元反応と Si-H と -NH₂ の結合反応が進行し、潤滑液と LbL 膜が強固に結合されている可能性が高い。これは、銀(Ag3d_{5/2})のスペクトルが表層よりも膜内部の方が高エネルギー側にシフトしていること、すなわち表層よりも膜内部の方が Ag⁺が Ag に還元されている量が多いことから分かる。

LbL 膜由来の窒素(N1s)のスペクトルは表層ではほとんど検出されないが、膜内部にいくにつれてピーク強度が増加した^[28]。N1s のピーク位置については、表面近傍では潤滑液と反応していない -NH₂ (399.7 ± 0.1 eV) と潤滑液と -NH₂ が結合した Si-N-C (398.6 ± 0.1 eV)のピークが重なった位置に検出され、膜内部にいくにつれて高エネルギー側にシフトし、潤滑液がほとんどなくなった膜深部では潤滑液と反応していない -NH₂ ピーク (399.7 ± 0.1 eV)が検出された。

岡本らの報告^[29]によると、Si-H と -NH₂ の反応は触媒がないと 120 °C で完全に反応にするのに 60 h 以上かかるがクロロホルムを触媒として用いると 24 h で反応が完全に進行する。Dag ら^[30, 31]は Si-H と -NH₂ の反応が銀イオン触媒にすることで、室温・数時間で進行することを報告している。また、Zhai ら^[32]は Si-H を酸化して得られた Si-OH 基とテトラエトキシシランを脱水縮合反応して固化する技術について報告している。このように銀イオンなどの金属イオンは還元性触媒として使用できることが知られており、本研究で作製した SLIC 膜もこれらの報告と同様に銀イオンを触媒として用いて Si-H 同士や Si-H とアミノ基が反応していると考えられる。

これらの結果をまとめ、潤滑液が固定化された SLIC 膜が形成される反応についてまとめた図を Fig. 5.14 に示す。潤滑液は表層と LbL 膜内部（表面近傍）では異なる反応をしていると考えられる。表層では空気中の水分・膜中に残る微量の水分・脱水縮合反応によって生じた水分とプロトンが引き抜かれた Si-H 基が反応して Si-OH 基に酸化される。水分不足状態で反応が進行するため、潤滑液は完全に反応しない。すなわち、架橋不十分なゲル状態で膜表面に固定化されたと考えられる。膜内部では、潤滑液中の Si-H 基が銀イオンによりプロトンを引き抜かれ、LbL 膜中のアミノ基と反応し、LbL 膜と潤滑液が強固に結合される。表層には運動性の高い架橋不十分な潤滑液のゲルが形成され、LbL 膜と潤滑液が共有結合により固定化されることで、アセトン洗浄後も滑液性能を示したと推定される。アセトン

洗浄前の semi-SLIC 膜が遠心力や摩耗に対して優れた耐久性を示したのも、潤滑液の一部が架橋して高分子量化したためと考えられる。次の項では、SLIC 膜の熱と薬品に対する耐久性と水以外の液体に対する滑液性能について、さらに検討を行った結果を示す。

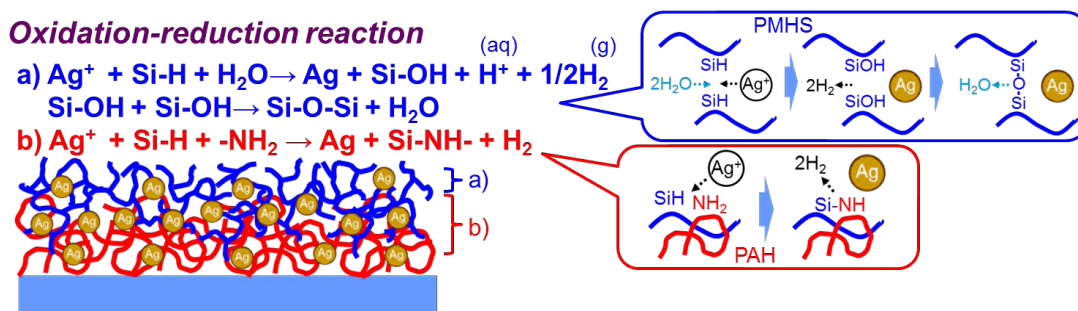


Fig. 5.14. Schematic of reactions that presumably occur on the surface of the SLIC film and within it.

5.4. SLIC 膜の耐熱性・耐薬品性評価

これまでの結果より、SLIC 膜はアセトンに対して優れた耐薬品性を示すこと、水と熱水に対して滑液性能を示すことが明らかになっている。この耐久性についてさらに調査するために、SLIC 膜を 210°C 1 h 熱処理した後、アセトン、エタノール、トルエンに 1 h 浸漬した後の水に対する接触角と転落角を比較した。その測定結果を Fig. 5.15 示した。また、SLIC 膜の滑液性能を更に確認するために、エタノール、オレイン酸、ヘキサデカンに対する接触角・接触角を測定した。その結果を Fig. 5.16 に示す。

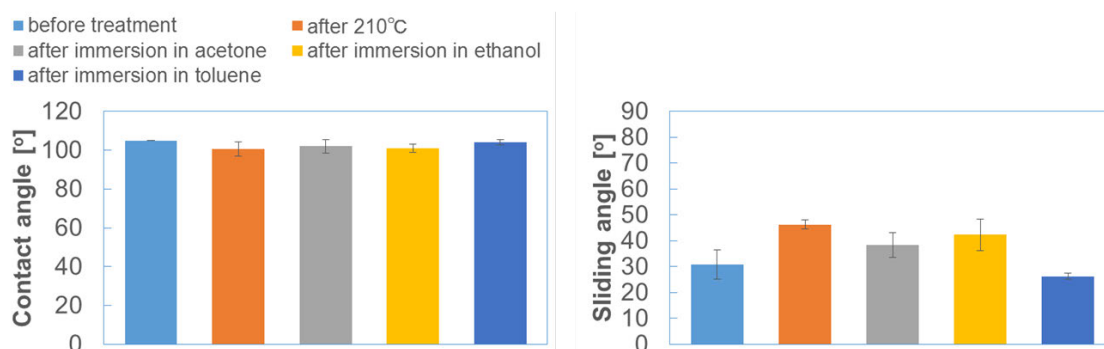


Fig. 5.15. Water contact angles and sliding angles of SLIC films before and after being subjected to thermal and chemical endurance tests for 1 h.

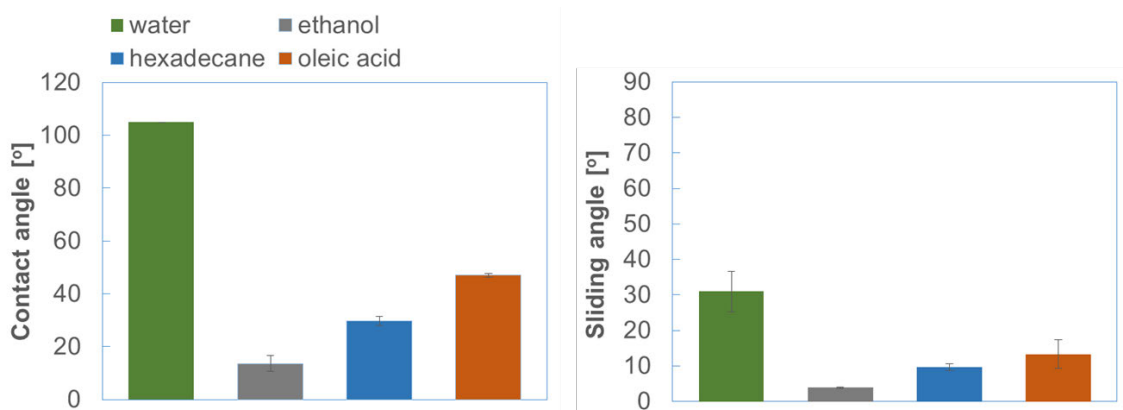


Fig. 5.16. Contact angles and sliding angles of SLIC films with respect to various liquids.

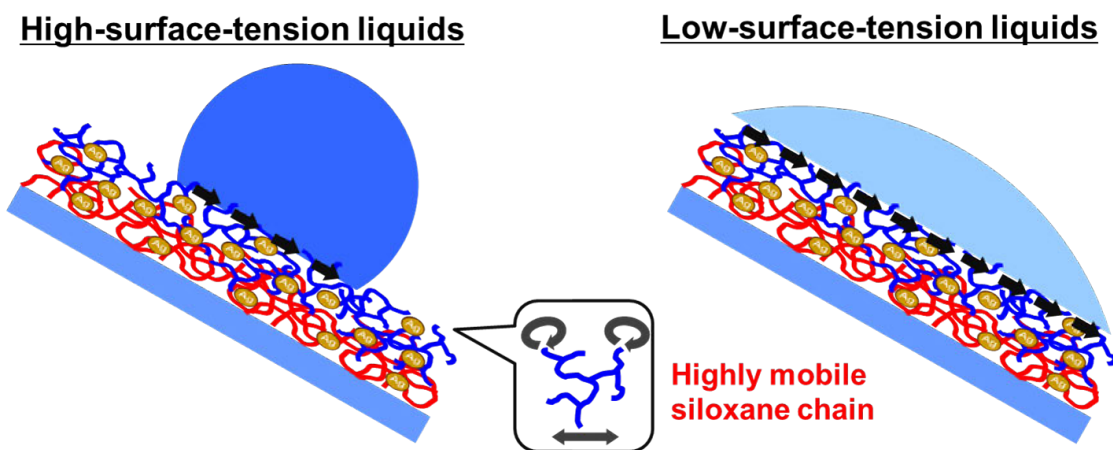


Fig. 5.17. Schematic of SLIC film works presumed to slide high and low surface-tension liquids.

Fig 5.15 より、熱及び溶剤浸漬処理前と比較した結果、210°C 1 h で熱処理した後、アセトン、エタノール、トルエンに 1 h 浸漬した後ともに接触角と転落角に大きな変化がなかった。よって、SLIC 膜はアセトン以外の有機溶剤に対しても耐薬品性を示し、耐熱性もあることが明らかになった。

Fig. 5.16 より、SLIC 膜は水よりも表面張力が小さな液体の方が転落角が小さくなることが明らかになった。水、エタノール、ヘキサデカン、オレイン酸の表面張力は 72.8、22.1、27.5、32.8 dyn/cm であり^[33]、接触角・転落角ともに液体の表面エネルギーが小さいほど低い値を示した。また、ヘキサデカンやオレイン酸のような粘度の高い液体に対しても優れた滑液性能を示した。

Hozumi ら^[33]は Alkyltrialkoxysilane と Tetraalkoxysilane を混合させた溶液を用いた sol-gel 膜方が Alkyltrialkoxysilane 単独のゾルゲル膜よりもアルキル鎖の密度が低下し、アルキル鎖の運動性が増して、低表面張力の液体に対する滑液性能が向上することを報告している。

また、ポリジメチルシロキサン中のシロキサン骨格は結合軸周りの回転が容易で分子鎖自体の運動性が高い。更に本研究で固定化したポリジメチルシロキサンは表面反応であるために完全に架橋されず、ゲル状で固定化されている。これらの分子運動によって表面に付着した液体を動かしているとすれば、低表面張力液体の接触角は低く、すなわち固体表面と接触面積が広く、多くのシロキサン骨格で同量の液体を滑らすことができるため、表面張力の高い水よりも転落角が低くなったと考えることができる (Fig. 5.17)。

これらの結果より、SLIC 膜は架橋の不十分なゲル状の潤滑液を LbL 膜に固定化しているため、耐熱性・様々な有機溶剤に対する耐薬品性と摩耗や遠心力などに対する物理的な力に対する耐久性を示し、表面張力の低い液体に対しても優れた滑液性能を示すと推定された。

5.5. まとめ

銀イオンと潤滑液中の Si-H 基の酸化還元反応を利用することによって LbL 膜表面近傍で潤滑液同士、LbL 膜中で潤滑液とアミノ基を反応させ、ゲル状の潤滑油を表面に固定化させることに成功した。そのゲル状の潤滑液を LbL 膜上に固定化した防汚膜 (SLIC 膜) は優れた滑液性能を示すと同時に化学的・物理的・熱的な耐久試験後でもその滑液性能を維持することが明らかになった。SLIC 膜は熱水、エタノール、ヘキサデカン、オレイン酸などの様々な低表面張力液体に対して低い転落角を示した。しかし、水に対する滑液性能については SLIPS と同等のレベルまで改善する必要がある。この技術は耐久性や耐薬品性が求められる工業的な応用にも使用できる防汚膜作製技術になると考えられる。

また、本研究の反応機構を用いることで、銀を担持した LbL 膜が触媒膜として応用できることが示唆され、新たに発見した金属イオンを担持した LbL 膜の応用範囲が広がった。

次章では銀イオンを用いて多孔質化した膜を鋳型として用いた TiO₂ 多孔質膜を色素増感太陽電池に応用した結果について述べる。

参考文献

- [1] Y. Liu, X. Chen, J. H. Xin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5602-5611.
- [2] I. S. Bayer, D. Fragouli, P. J. Martorana, L. Martiradonna, R. Cingolani, A. Athanassiou, *Soft Matter* 7 (2011) 7939–7943.
- [3] S. Peng, D. Tian, X. Yang, W. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 4831–4841.
- [4] B.W. Li, A. Amirfazli, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3421–3422.
- [5] S. Peng, X. Yang, D. Tian, W. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 15188–15197.
- [6] M. Yoon, Y. Kim, J. Cho, *ACS nano* 5[7] (2011) 5417-5426.
- [7] L. Wang, X. Zhang, B. Li, P. Sun, J. Yang, H. Xu, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1277–1281.
- [8] M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, *Nat. Rev.* 1 (2016) 1-15.
- [9] D. Daniel, M. N. Mankin, R. A. Belisle, T. S. Wong, J. Aizenberg, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 231603-1-4.
- [10] M. Cao, D. Guo, C. Yu, K. Li, M. Liu, L. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 3615–3623.
- [11] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature* 477 (2011) 443-447.
- [12] P. Wang, D. Zhang, Z. Lu, S. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 1120–1127.
- [13] S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith, K. K. Varanasi, *ACS nano* 6[11] (2012) 10122-10129.
- [14] P. Kim, T.-S. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-Martinez, J. Aizenberg, *ACS nano* 6[8] (2012) 6569-6577.
- [15] L. Xiao, J. Li, S. Mieszkin, A. D. Fino, A. S. Clare, M. E. Callow, J. A. Callow, M. Grunze, A. Rosenhahn, P. A. Levkin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 10074–10080.
- [16] X. Huang, J. D. Chrisman, N. S. Zacharia, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 826–829.
- [17] S. Sunny, N. Vogel, C. Howell, T. L. Vu, J. Aizenberg, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6658–6667.
- [18] M. Tenjimbayashi, R. Togasawa, K. Manabe, T. Matsubayashi, T. Moriya, M. Komine, S. Shiratori, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 6693–6702.
- [19] A. Eifert, D. Paulssen, S. N. Varanakkottu, T. Baier, S. Hardt, *Adv. Mater. Interfaces* 1 (2014) 1300138-1300142.
- [20] H. Liu, P. Zhang, M. Liu, S. Wang, L. Jiang, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4477–4481.
- [21] S. Nishioka, M. Tenjimbayashi, K. Manabe, T. Matsubayashi, K. Suwabe, K. Tsukada, S. Shiratori, *RSC Adv.* 6 (2016) 47579–47587.

- [22] O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4883-4888.
- [23] V. M. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, B. Schnyder, T. Lippert, R. Kotz, A. Wokaun, *Macromolecules* 37 (2004) 5936-5943.
- [24] B. J. Murray, Q. Li, J. T. Newberg, E. J. Menke, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *Nano Lett.* 5[11] (2005) 2319–2324.
- [25] S. K. Megarajan, S. Rayalu, M. Nishibori, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, *ACS Catal.* 5 (2015) 301–309.
- [26] S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, L. Mulfinger, *J. Chem. Educ.* 84[2] (2007) 322-325.
- [27] S. L. Smitha, K. M. Nissamudeen, D. Philip, K. G. Gopchandran, *Spectrochim. Acta, Part A* 71 (2008) 186–190.
- [28] C. Mathieu, X. Bai, J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Carniato, F. Rochet, E. Magnano, F. Bondino, R. Funke, U. Kohler, S. Kubsky, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11336–11345.
- [29] H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, H. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2710–2718.
- [30] Ö. Dag, E. J. Henderson, W. Wang, J. E. Lofgreen, S. Petrov, P. M. Brodersen, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17454–17462.
- [31] N. W. Dennis, B. B. Muhoberac, J. C. Newton, A. Kumbhar, R. Sardar, *Plasmonics* 9 (2014) 111–120.
- [32] S.-R. Zhai, X. Shao, D. Zhou, B. Zhai, Q.-D. An, *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* 62 (2012) 281–286.
- [33] C. Urata, D. F. Cheng, B. Mashedier, A. Hozumi, *RSC Advances* 2 (2012) 9805–9808.

第6章 多孔質電解質高分子膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜の色素増太陽電池への応用

太陽電池開発は、もともと石油資源枯渇問題を解決するための新エネルギーとしてスタートしたが、現在では地球環境問題を解決する手段としての期待が極めて強くなってきている。従来用いられていた高結晶性 Si 太陽電池は、原材料の大量生産が困難、コスト・環境負荷が高いなどのさまざまな問題点があり、簡単なプロセスで短時間に大量生産できる代替品の開発が望まれている^[1]。そのような中、色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cells, DSSCs) が低コスト・高効率な光電変換素子として注目され、広く研究されてきた。高い変換効率が期待でき、常圧下で作製でき、大掛かりな装置を必要としないこと、原材料の環境整合性がよく、安価で多種多様な原材料を使用可能であること、曲面作製・低温化が可能であるためフレキシブル化が可能であることなどが挙げられ、Si の代替品として非常に期待されている^[2]。Grätzel らの報告^[3]より TiO₂ 微粒子を高温焼成してネッキングさせた DSSCs については変換効率 10.6 %、Hagfeldt らの報告^[4]よりプレス法を用いて低温で作製した DSSCs については変換効率 4.5 %が報告されている。

一方、2章でも述べたが、TiO₂ 膜を過飽和 TiF₄ 溶液から 60 °C 以下の低温で作製できる化学溶液析出法 (LPD 法) という方法が報告されている^[5]。この方法はウェットプロセスであり大面積に均一に TiO₂ 膜を製膜可能な方法である。特に、高結晶性のアナターゼ型 TiO₂ 膜が複雑な形状の様々な基材(繊維・ガラス)上にアナターゼ型 TiO₂ 薄膜を製膜できることが分かっている^[6]。

そこで本章では、3章で得られた交互吸着膜の高表面積・多孔質構造を鋳型(レプリカ)として使い、LPD 法と複合化することによって、ナノスケールで制御された多孔質 TiO₂ 膜を作製すること、その多孔質 TiO₂ 膜を DSSCs の電極として利用することを試みた。

6.1. 実験方法

TiO₂ 前駆体として TiF₄ (Aldrich Chemical) を用いて、18.3 MΩ の超純水 50 ml に 0.248 g の TiF₄ を加え、[TiF₄] = 0.04 M に調整し、1 h 攪拌した。攪拌後 NH₄OH (純正化学) を用いて pH 2.0 に調整し、LPD 法の出発溶液とした。次に、電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、分子量 70000、Fig. 2.3(a)) (Aldrich)、ポリ

アニオンである Poly(acrylic acid) (PAA、分子量 90000、Fig. 2.3(b)) (Polyscience) を用いた。いずれの高分子電解質溶液も 18.3 MΩ の超純水を用いて濃度 10^{-2} M に調製した。水溶液の pH は、塩酸または水酸化ナトリウムを用いて PAH を pH 7.5 と pH 11.5、PAA を pH 3.5 と pH 9.0 に調整した。また、1 M の KOH 水溶液 40 ml と 2-propanol (以後 IPA、Wako) 60 ml を混合したものを親水処理に用いた KOH 溶液とした。酸化還元電解質溶液に I₂ (Wako)、LiI (Wako)、*tert*-butylpyridine (TBP、Aldrich)、dimethyl propyl imidazolium iodide (DMPII、Solaronix SA)、acetonitrile (Wako)、3-Methyl-2-oxazolidinone (Wako) を用いた。

DSSCs の多孔質 TiO₂ 光電極として用いるために、基板として TiO₂ 膜を析出させた FTO (negatively charged F-doped Tin Oxide、10 Ω/□、Asahi Glass Co.) ガラスを用いた。TiO₂ 膜を析出させた理由は、FTO 基板と多孔質 TiO₂ 膜との界面における TiO₂ から電解質溶液への逆方向の電子の流れを抑えるためである。FTO ガラスは、親水処理のために純水で 5 min、KOH 溶液で 2 min、純水で 10 min、超音波洗浄したものを使用した。TiF₄ 出発溶液に親水処理した FTO ガラスを浸漬し、60 °C、6 h 静置した。TiO₂ 膜析出後、溶液から取り出し、純水で洗浄したものを基板として用いた。

余分に付着した電解質高分子を取り除くためにリンスを挟みながら、作製した基板を PAH、リンス×3、PAA、リンス×3 の順に浸漬したものを 1 bilayer とし、質量制御型交互吸着膜自動作製装置 (Nippon Laser and Electronics Lab.、NL-SA10107) を用いて 15 bilayers 積層した。電解質高分子水溶液への吸着時間は PAH、PAA とともに 15 min とし、超純水で 2 min、1 min、1 min と 3 回に分けてリンスした。

PAH を pH 7.5、PAA を pH 3.5 に調整した LbL 膜は、pH 2.5 の希塩酸に 2 min 浸漬し、その後純水に 10 s 浸漬し、高温槽内において 60 °C、1 h、真空下で乾燥した。以後、作製した試料を多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜と表記した。

PAH を pH 11.5、PAA を pH 9.0 に調整した LbL 膜は、1 mM の silver acetate 水溶液に 24 h 浸漬し、その後純水で洗浄し、高温槽内において 60 °C、1 h、真空下で乾燥した。以後、作製した試料を多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜と表記した。また、15 bilayers 積層した後、もう一度 PAH に浸漬し、同様にリンスをした。この手順を 15.5 bilayers と表記し、15.5 bilayers 積層した LbL 膜も、1 mM の silver acetate 水溶液に 24 h 浸漬し、その後純水で洗浄し、高温槽内において 60 °C、1 h、真空下で乾燥した。以後、作製した試料を多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} 膜と表記した。

これらの多孔質 LbL 膜を鋳型として用い、これ以降の手順はすべて同じである。作製した 3 種類の基板を、再び TiF₄ 出発溶液に浸漬し、60 °C、24 h 静置した。TiO₂ 膜析出後、溶液から取り出し、高温槽内において 60 °C、30 min、真空下で乾燥した。その後、550 °C、1 h 熱処理し、多孔質 LbL 膜を取り除いた (Fig. 6.1)。

作製した多孔質 TiO₂ 電極を Ru 色素 (*cis*-Dithiocyanate-*N,N'*-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) dehydrate、N3 色素、Kojima Chemical Reagents Inc.) の 3×10^{-4} M

dehydrated Ethanol 溶液に 24 h 浸漬し、色素を担持させた。その後、Fig. 6.1 のように TiO₂ 電極と Pt 対極でスペーサーを挟み込み、その隙間に酸化還元電解質溶液(300 mM LiI, 30 mM I₂、0.2 M TBP を Acetonitrile と 3-Methyl-2-oxazolidinone の 1:1wt%溶液に溶解させた)を注入したものを DSSCs として用いた。

N3 色素を用いたのは、TiO₂ とのマッチングがよく、カルボキシル基によって TiO₂ としっかりと結合するためである。また、Black dye などのより吸収波長の広い Ru 色素を使用しないのは、非常に高価であるためである。電解質溶液に I₃ を酸化還元対に用いたのは酸化還元電位が適当であり、さまざまな溶媒にも溶けやすいためである。TBP は電解液に混入した水分による耐久性の低下を抑える効果や、開放起電力 V_{oc} とフィルファクターを向上させる効果があるため用いた。溶媒として Acetonitrile と 3-Methyl-2-oxazolidinone の 1:1wt%溶液を用いたのは、ヨウ素との相性もよく、一般的に使用されているためである。

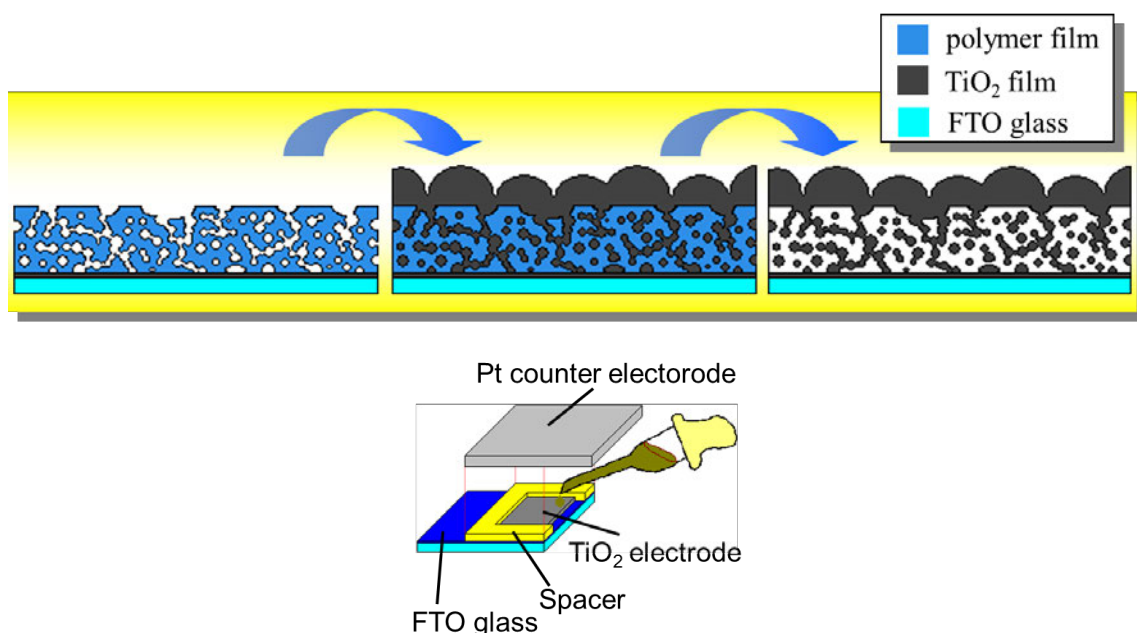


Fig. 6.1. Schematic illustration for preparation of the porous TiO₂ films on the porous LbL replica and configuration of DSSCs.

太陽電池の出力特性をソーラーシミュレーター (Ushio Optical Modulex) を用いて擬似太陽光 (AM 1.5、100 mW/cm²) を照射しながら測定した。作製した多孔質LbL膜及びTiO₂膜の構造は電界放出走査型電子顕微鏡 (a field-emission scanning electron microscope、FE-SEM、FEI Company, Sirion) を用いて観察した。作製したTiO₂膜の結晶性を調べるために、薄膜X線回折装置 (X-ray diffraction、XRD、Rigaku、RAD-C) を用いて解析・評価した。また、試料の膜厚は接触型膜厚測定器 (Sloan、Dektak3030) で測定し、太陽電池として機能する表面

積を比較するための色素吸着量は紫外可視分光光度計(an UV-visible absorption spectrometer、UV-vis、shimadzu、UVmini-1240)を用いて測定した。高速比表面積／細孔分布測定装置 (Micromeritics Accelerated Surface Area and Porosimetry system、Shimadzu、ASAP2010) によって多孔質TiO₂膜のB.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積を測定した。四探針法を用いてシート抵抗を測定することによって、TiO₂内での電子の拡散のしやすさ、すなわち、TiO₂同士の結合の度合いについても比較を行った。

6.2. 多孔質 TiO₂ 膜の構造と結晶性

鋳型として用いた多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅膜と多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜の構造の違いを Fig. 6.2(a-1)、(a-2)、(b-1)、(b-2)、それを用いて作製した多孔質 TiO₂ 膜の構造の違いを Fig. 6.3(a-1)、(a-2)、(b-1)、(b-2)に示す。多孔質交互吸着膜の断面 SEM 像については FE-SEM の試料台を 30°または 50°傾けて測定した。また、作製した多孔質 TiO₂ 膜の膜厚、XRD 測定結果 (走査範囲 2θ = 20~70°) を Fig. 6.4、Fig. 6.5 に示す。さらに、Fig. 6.6 に TiO₂ 膜を基板から剥がしたものの比表面積と FTO 基板上での TiO₂ 電極のシート抵抗の違いを示す。以後、多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜を 7.5/3.5、多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜を 11.5/9.0 と表記する。

鋳型の表面構造を観察した Fig. 6.2(a-1)、(b-1)より、多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜の表面には細孔が多数あるのにもかかわらず、多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の表面には細孔が少ないことが分かった。

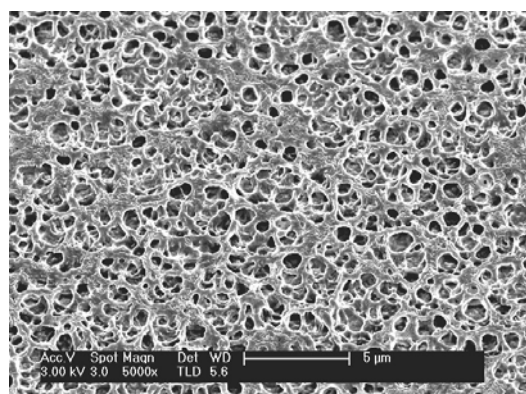
鋳型の断面構造を観察した Fig. 6.2(a-2)、(b-2)より、内部の細孔の数は多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の方が多いたことが分かる。また、レプリカ表面から基板まで貫通した細孔が確認できるのは多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜だけである。さらに、膜厚は多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜の方が大きいことも分かる。

多孔質 TiO₂ 膜の表面構造を観察した Fig. 6.3(a-1)、(b-1)より、11.5/9.0、7.5/3.5 とともに表面には細孔はない。クラックの数は 7.5/3.5 の方が多く、11.5/9.0 の表面には凹凸構造が確認された。

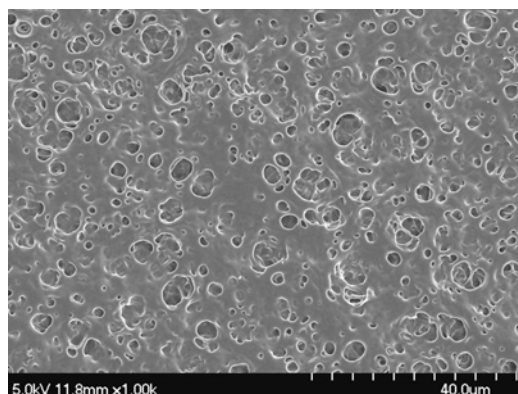
多孔質 TiO₂ 膜の断面構造を観察した Fig. 6.3(a-2)、(b-2)より、11.5/9.0 の構造には細孔内部にも TiO₂ が析出していた。これは、レプリカ内部の細孔の数が多いためである。また、鋳型の表面に細孔が確認できる 7.5/3.5 については、表面に析出した TiO₂ と内部に析出した TiO₂ が多くの柱上の構造で接合していることがわかる。しかし、11.5/9.0 については、アーチ状の構造が大きく、7.5/3.5 に比べてそのアーチ状の構造が確認されなかった。

TiO₂ の膜厚の違いを示した Fig. 6.4 より、11.5/9.0 (3320.9 nm) の方が 7.5/3.5 (1734.3 nm)

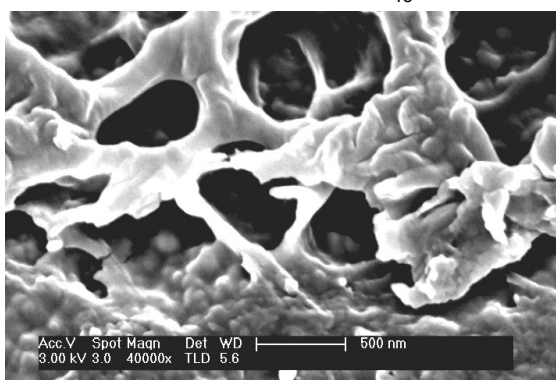
より膜厚が大きいことが分かる。また、Fig. 6.5 の X 線回折測定結果より、7.5/3.5 と 11.5/9.0 の TiO_2 膜の XRD pattern は、アナターゼ型 TiO_2 の powder pattern とピークの位置が一致していること、(004)面方向に配向していることが分かる。しかし、7.5/3.5 のピークが全体的に小さい。これは、析出した TiO_2 の絶対量が 11.5/9.0 より少ないためであろう。



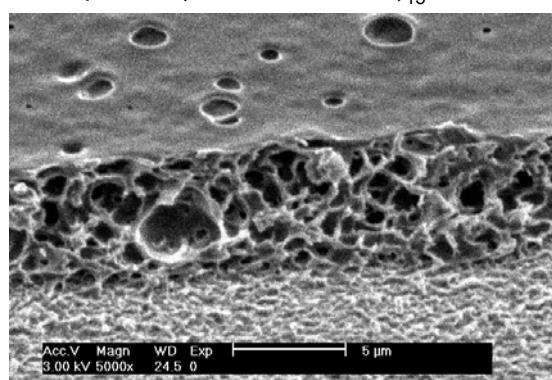
(a-1) Surface structure of the porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ films



(b-1) Surface structure of the porous $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films

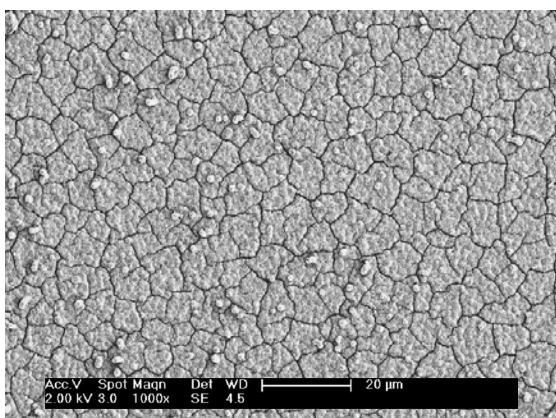


(a-2) Cross-sectional structure of the porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ films

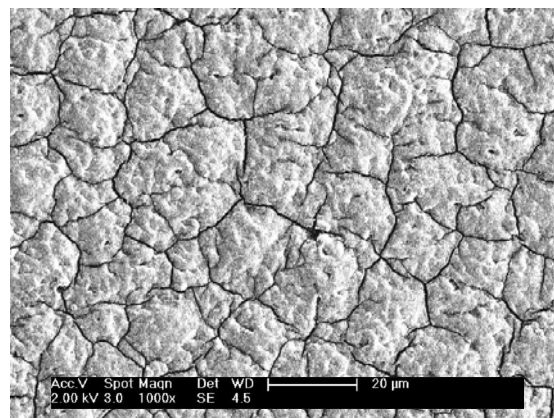


(b-2) Cross-sectional structure of the porous $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films

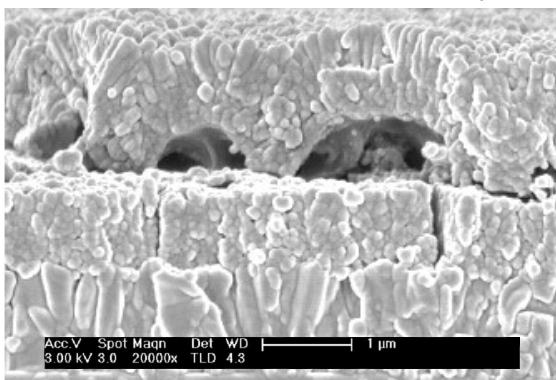
Fig. 6.2. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ and $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films using for replica.



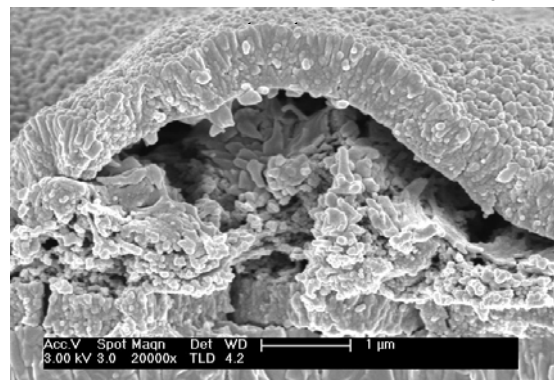
(a-1) Surface structure of the porous TiO_2 films on the porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ films



(b-1) Surface structure of the porous TiO_2 films on the porous $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films



(a-2) Cross-sectional structure of the porous TiO_2 films on the porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ films



(b-2) Cross-sectional structure of the porous TiO_2 films on the porous $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films

Fig. 6.3. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous TiO_2 films fabricated by using porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ and $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films.

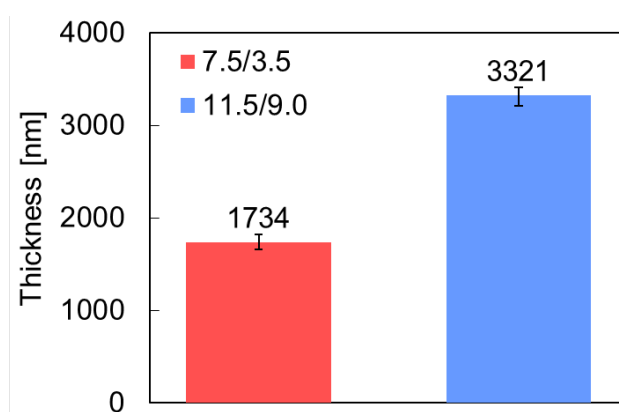


Fig. 6.4. Thickness of the porous TiO_2 films fabricated by using porous $(\text{PAH}7.5/\text{PAA}3.5)_{15}$ and $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ films.

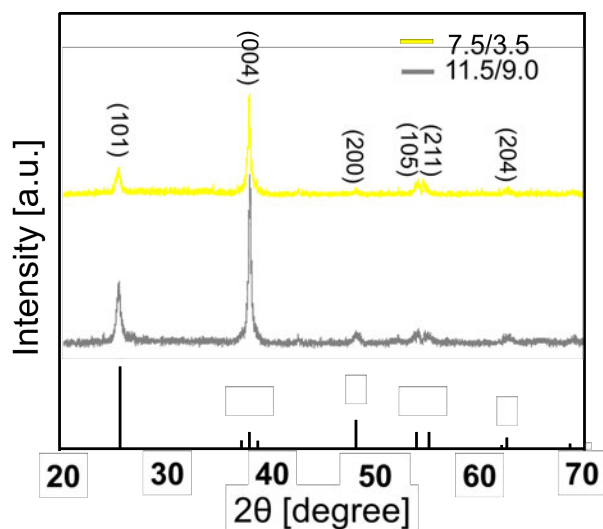


Fig. 6.5. XRD patterns of porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films.

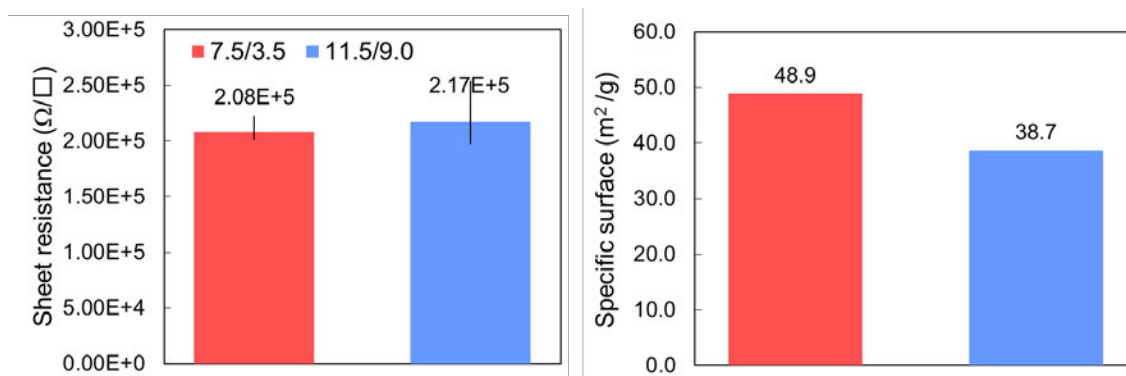


Fig. 6.6. Parameters of the porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films.

FTO 基板と多孔質 TiO₂ 膜との界面における TiO₂ から電解質溶液への逆方向の電子の流れを抑えるために、基板として TiO₂ 膜を析出させた FTO ガラスを用いている。この基板上の TiO₂ と鋳型上に析出した TiO₂ の結合が不十分な場合、鋳型上の TiO₂ 表面の色素で励起された電子が FTO 基板に流れ込むことができなくなり、変換効率が低下する。多孔質 TiO₂ 電極の性能を示した Fig. 6.6 より、シート抵抗は 7.5/3.5 ($2.081 \times 10^5 \text{ } \Omega/\square$) の方が 11.5/9.0 ($2.171 \times 10^5 \text{ } \Omega/\square$) より小さくなった。また、比表面積は 7.5/3.5 ($48.921 \text{ m}^2/\text{g}$) の方が 11.5/9.0 ($38.717 \text{ m}^2/\text{g}$) より大きくなった。さらに、表面に析出した TiO₂ と内部の TiO₂ の結合が少ない 11.5/9.0 は電子が拡散しにくく、抵抗値は増加した。この結果より、鋳型の上に析出した TiO₂ 膜と基板上に析出した TiO₂ 膜の結合が不十分であることが分かった。

次に、比表面積についてだが、7.5/3.5 は非常に小さいアーチ構造を有するため、アーチ構造の大きな 11.5/9.0 より比表面積が大きくなった。しかし、基板からはがした膜の表面積を測定していること、本実験で測定に用いた 7.5/3.5 の試料の量が少なく、高速比表面積／細孔分布測定装置の精度が低くなっていることから必ずしもこの値が正しいとはいえない。

光触媒反応や色素増感太陽電池では、高表面積であることと同時に構成している TiO_2 がしっかりと結合していることが、性能向上に重要であるといわれているため、改善が必要である。3 章で述べたように銀イオンと PAH 中のアミノ基が配位結合することで多孔質化する。15bilayers の場合、再外層が PAA であるため、表面に細孔ができないが、再外層を PAH に変更した 15.5bilayers については、表面でも配位結合に伴う反応誘起型相分離が生じ、表面にも細孔を多数有する多孔質 LbL 膜を得ることができる可能性がある。そこで、表面にも内部にも細孔を多数持つ多孔質膜を作製すべく、PAH を再外層とした $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜を作製し、その膜を鋳型として用いた多孔質 TiO_2 膜の評価・検討を行った。

鋳型として用いた多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ 膜と多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜の構造の違いを Fig. 6.7(a-1)、(a-2)、(b-1)、(b-2)、それを用いて作製した多孔質 TiO_2 膜の構造の違いを Fig. 6.8(a-1)、(a-2)、(b-1)、(b-2)に示す。多孔質交互吸着膜の断面 SEM 像については FE-SEM の試料台を 30° または 50° 傾けて測定したものである。また、作製した多孔質 TiO_2 膜の膜厚、XRD 測定結果(走査範囲 $2\theta = 20\sim 70^\circ$)を Fig. 6.9、Fig. 6.10 に示す。さらに、Fig. 6.11 に TiO_2 膜を基板からはがしたものの比表面積と FTO 基板上での TiO_2 電極のシート抵抗の違いを示す。以後、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO_2 膜を 15bi、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO_2 膜を 15.5bi と表記する。

鋳型の表面構造を観察した Fig. 6.7(a-1)、(b-1)より、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ 膜の表面には細孔が少ないにもかかわらず、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜は最外層を PAH に代えることで基板まで貫通した多くの細孔があることが分かった。

鋳型の断面構造を観察した Fig. 6.7(a-2)、(b-2)より、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15}$ 膜、多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜共に内部には多くの細孔持つが、鋳型表面から基板まで貫通した細孔が確認できるのは多孔質 $(\text{PAH}11.5/\text{PAA}9.0)_{15.5}$ 膜だけである。これらの結果から、金属イオンと配位結合を形成する PAH を再外層にすることで表面にも細孔を有する多孔質膜を作製することができ、さらに PAH が多孔質化の担い手であることをこの実験からも証明することができた。

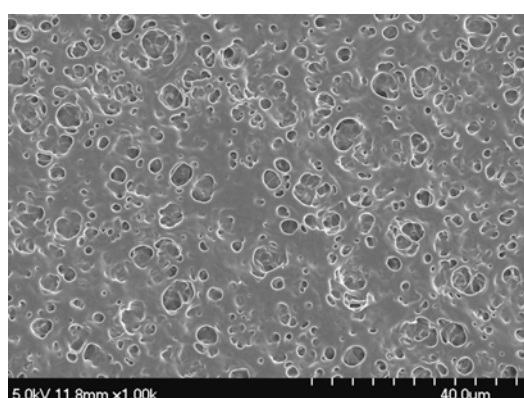
多孔質 TiO_2 膜の表面構造を観察した Fig. 6.8(a-1)、(b-1)より、15bi の表面には細孔はないが、15.5bi には部分的ではあるが細孔が存在する。また、15bi、15.5bi とともに同程度のクラックが存在している。

多孔質 TiO_2 膜の断面構造を観察した Fig. 6.8(a-2)、(b-2)より、15.5bi については柱状の構造が観察され、基板上に析出した TiO_2 膜と鋳型の上に析出した TiO_2 膜とが結合しているこ

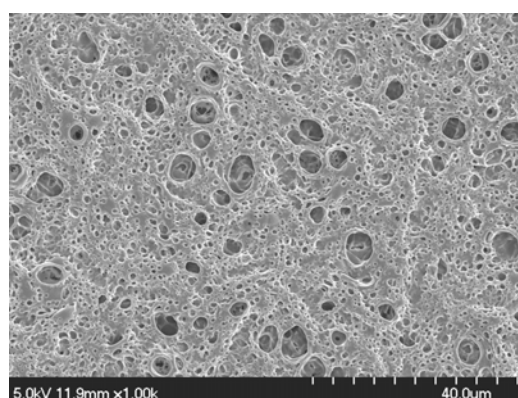
とが示唆された。これは、鋳型の表面に基板まで貫通した細孔が存在するためである。

膜厚の違いを示した Fig. 6.9 より、15bi (3320.9 nm) より 15.5bi (3529.5 nm) の方が少し大きくなっている。これは、15.5bi は 15bi に比べて表面に大きな凹凸を有するためであろう。

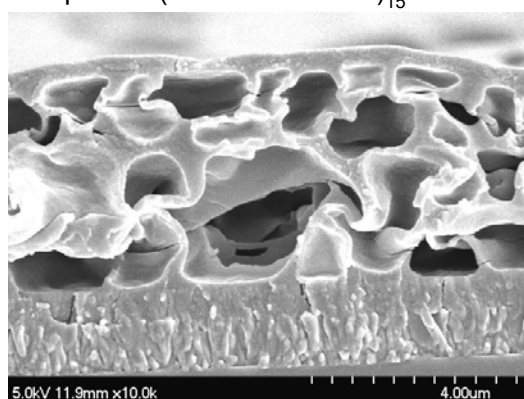
Fig. 6.10 の X 線回折測定結果より、15bi と 15.5bi の TiO_2 膜の XRD pattern は、アナターゼ型 TiO_2 の powder pattern とピークの位置が一致し、(004)面方向に配向していた。また、ピーク強度もほぼ一致しており、この結果から析出した TiO_2 の絶対量がほぼ同じであることが推定できる。



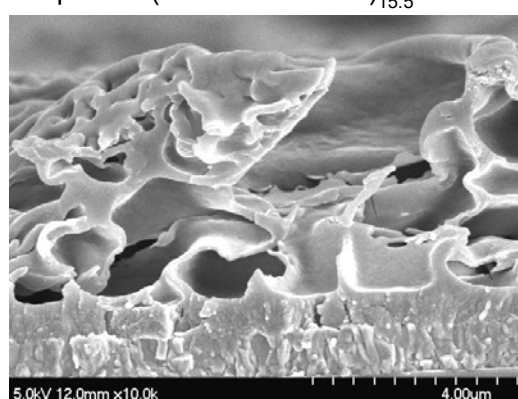
(a-1) Surface structure of the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films



(b-1) Surface structure of the porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films

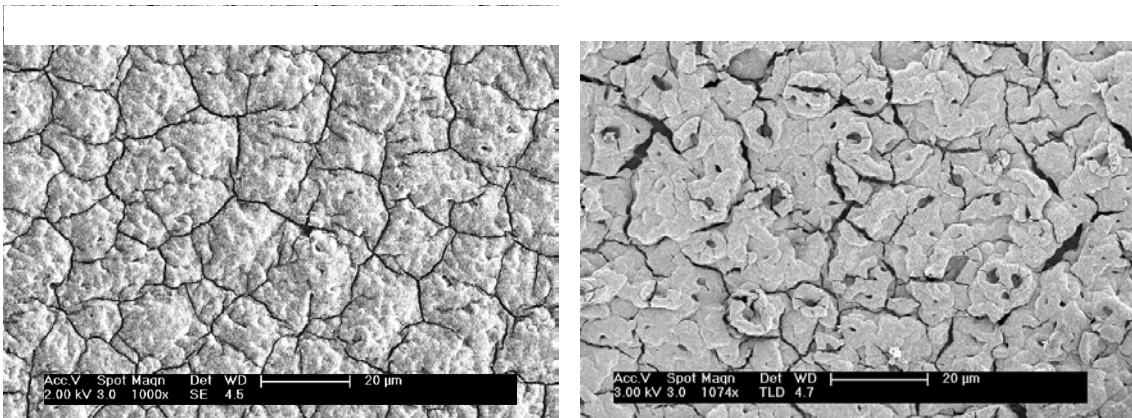


(a-2) Cross-sectional structure of the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films



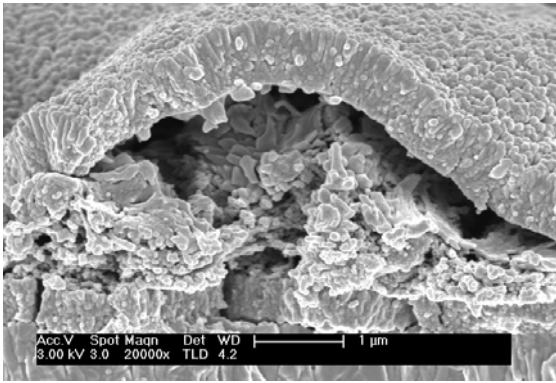
(b-2) Cross-sectional structure of the porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films

Fig. 6.7. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films using for replica.

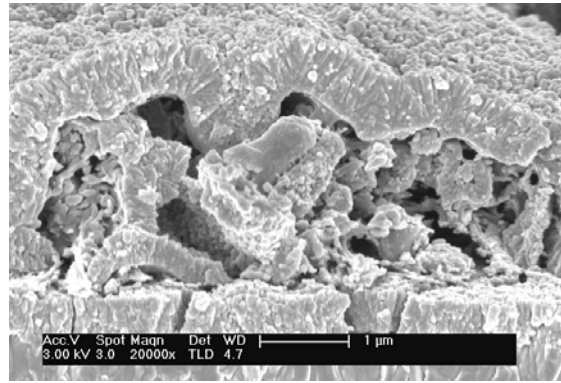


(a-1) Surface structure of the porous TiO₂ films on the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films

(b-1) Surface structure of the porous TiO₂ films on the porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films



(a-2) Cross-sectional structure of the porous TiO₂ films on the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films



(b-2) Cross-sectional structure of the porous TiO₂ films on the porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films

Fig. 6.8. FE-SEM images of the surface and cross-sectional structures of the porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films.

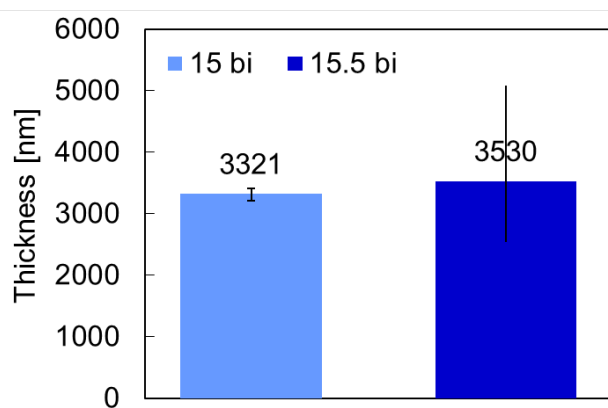


Fig. 6.9. Thickness of the porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films.

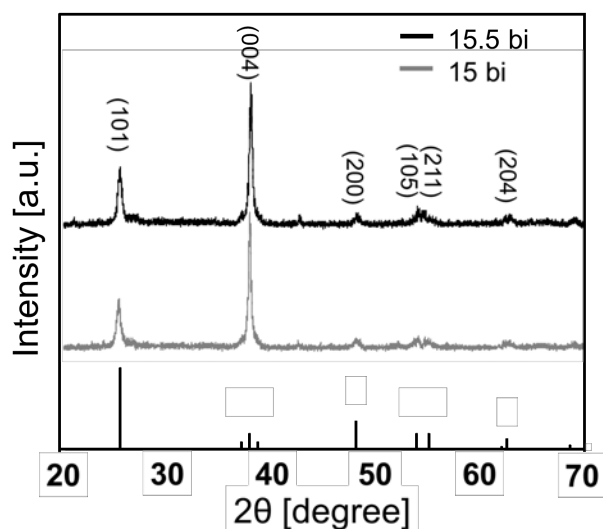


Fig. 6.10. XRD patterns of porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films.

TiO₂ 電極の性能を示した Fig. 6.11 より、シート抵抗は 15.5bi ($2.171 \times 10^5 \Omega/\square$) の方が 15bi ($1.348 \times 10^5 \Omega/\square$) より小さくなった。これは、15.5bi の鑄型が表面に細孔を有し、それに伴って鑄型表面の TiO₂ と鑄型内部の TiO₂ が十分に結合し、電子の拡散が促進されたためである。また、比表面積は 15.5bi ($40.364 \text{ m}^2/\text{g}$) の方が 15bi ($38.717 \text{ m}^2/\text{g}$) より大きくなった。この要因として 15.5bi の方が表面の凹凸が大きいことが挙げられる。

次項で従来の多孔質 (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜、本研究で新たに作製した多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜、表面に細孔を有する多孔質 (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} 膜の色素増感太陽電池 (DSSCs) の性能評価の比較を行った。

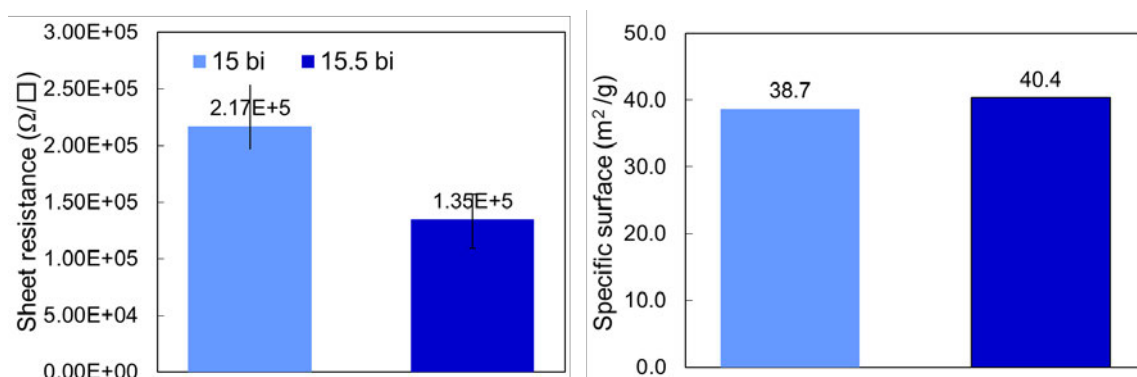


Fig. 6.11. Parameters of the porous TiO₂ films fabricated by using porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films.

6.3. 多孔質 TiO₂ 膜を用いた色素増太陽電池の光電変換特性

多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜と多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜を用いて作製した DSSCs の電流電圧特性を Fig. 6.12 に示す。その電流電圧特性より算出された DSSCs の性能 (短絡電流 I_{sc}、開放電圧 V_{oc}、変換効率η、フィルファクターFF) を Fig. 6.13 に示す。また、それらの多孔質 TiO₂ 膜の色素吸着量、膜厚あたりの色素吸着量を Fig. 6.14 に示す。

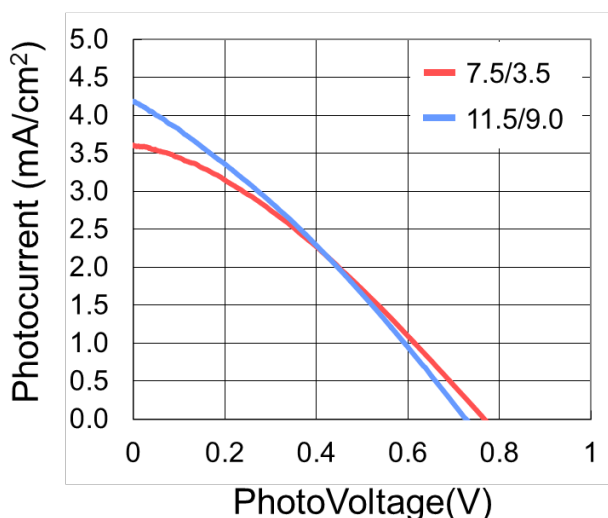


Fig. 6.12. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films).

電流電圧特性を示した Fig. 6.12 より算出した素子性能 (Fig. 6.13) より、本研究で新たに作製した多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を鋳型として用いた DSSCs は、短絡電流が従来のレプリカを用いたもの (3.61 mA/cm²) より、4.18 mA/cm² と増加した。しかし、FF が 0.33→0.30 と減少したため、変換効率にほとんど変化がなく (0.91 %→0.92 %)、性能の向上は見られなかった。

一方、Fig. 6.14 より新たな多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜は従来の多孔質交互吸着膜よりも色素吸着量が増加した。しかし、膜厚 1 cm あたりの色素吸着量はほぼ同じであった。従来の多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜は膜厚を増加することが難しく、膜厚を上げるには多層化しなければならなかった。多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜は多層化することなく、膜厚を増加することができ、内部に細孔を有するため内部に多くの TiO₂ を有する。従来の多孔質膜よりも多くの TiO₂ を有するため、色素吸着量が増加して短絡電流が増加し、FF が低下したのにもかかわらず、変換効率が低下しなかった。また、この DSSCs

の性能評価から多孔質 TiO₂ 膜の表面積が増加していることが分かる。同様のプロセスで、より厚膜で高表面積な多孔質 TiO₂ 膜を作製できることは実用化を考えた上でも非常に重要であり、新たな多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を用いた多孔質 TiO₂ 電極は更なる変換効率の向上が期待できる。

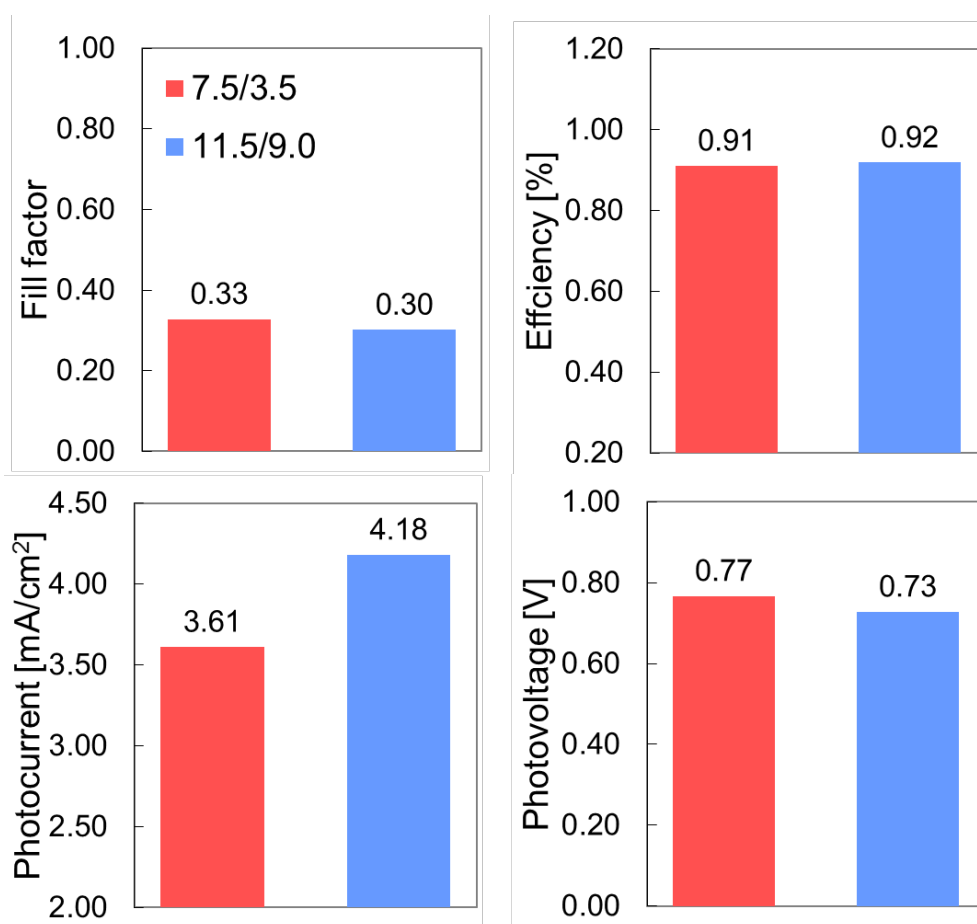


Fig. 6.13. Cell parameters of DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films).

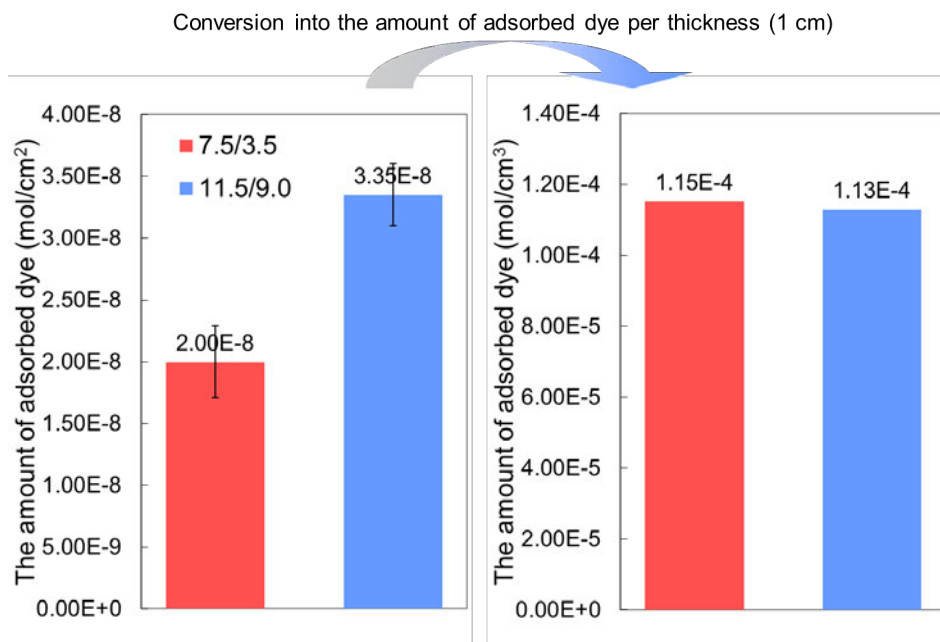


Fig. 6.14. The parameters of porous TiO₂ electrodes fabricated by using the porous (PAH7.5/PAA3.5)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ films for replica.

さらに、Fig. 6.12 をより詳しく考察すると、光電流 = 0 近傍での I-V 曲線の傾きは TiO₂ 内、FTO、電解質溶液、各部分の界面などの直流抵抗成分によって変化する。その傾きが大きいほど直流抵抗が大きく、TiO₂ の結合が不十分であることや、導電性ガラス基板の抵抗が高いこと、電解質溶液の拡散が悪いことが考えられる。導電性ガラスは同じものを使用しているため、従来の多孔質膜よりも多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を用いた多孔質 TiO₂ 電極の直流抵抗が増加した要因としては、TiO₂ の結合が不十分であることと電解質溶液の拡散が悪いことが挙げられる。

また、開放電圧 = 0 の近傍での I-V 曲線の傾きは色素での再結合、TiO₂ から電解質溶液への電子の移動などによって生じるシャント抵抗によって変化する。その傾きが小さくなるほどシャント抵抗が大きく、TiO₂ 内の電子が酸化された色素や I₃⁻ と再結合していると考えられる。従来の多孔質膜より、新たに作製した多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を用いた多孔質 TiO₂ 電極の方がこのシャント抵抗が大きい。その理由としては、表面に析出した TiO₂ 膜と基板上に析出した TiO₂ 膜がしっかりと結合していないため、順方向に流れる電流が減少し、TiO₂ 内の電子が酸化された色素や I₃⁻ と再結合しているためであろう。

さらに、開放電圧 = 0 の近傍での I-V 曲線の傾きが大きくなるほど最適負荷点電力における電流値は増加するといわれており、新たに作製した多孔質 TiO₂ 膜のシャント抵抗が減少すれば、FF が改善し、変換効率が向上する。

これらの結果を纏めると、新たに作製した多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜を用いた DSSCs は、色素吸着量（有効な表面積）の増加により従来の多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅膜を用いた DSSCs より短絡電流が増加しているが、鋳型表面に析出した TiO₂膜と基板上に析出した TiO₂膜との結合が不十分であること、電解質溶液の拡散できる細孔が存在しないことにより、FF が低下し、変換効率が従来の多孔質電極とほとんど変わらなかった。次に、表面に細孔を多数持った多孔質(PAH11.5/PAA9.0)_{15.5}膜を用いた DSSCs と表面の細孔が少ない多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜の比較・検討を行う。

多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜と多孔質(PAH11.5/PAA9.0)_{15.5}膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂膜を用いて作製した DSSCs の電流電圧特性を Fig. 6.15 に示す。その電流電圧特性より算出された DSSCs の性能（短絡電流 I_{sc}、開放電圧 V_{oc}、変換効率η、フィルファクターFF）を Fig. 6.16 に示す。また、多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅膜と多孔質(PAH11.5/PAA9.0)_{15.5}膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂膜の色素吸着量、膜厚あたりの色素吸着量を Fig. 6.17 に示す。

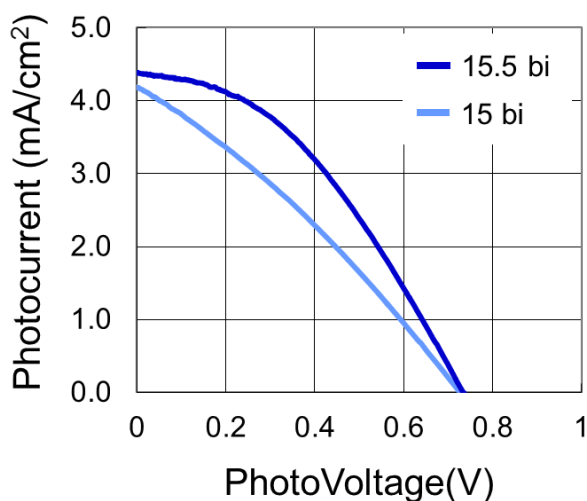


Fig. 6.15. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films).

電流電圧特性を示した Fig. 6.15 より算出した素子性能（Fig. 6.16）より、15.5bi の DSSCs は、短絡電流が 15bi の DSSCs（4.18 mA/cm²）より、4.39 mA/cm²と増加した。さらに、FF が 0.30→0.40 と増加したため、変換効率も 0.92 %→1.28 %に増加した。また、開放電圧は 0.73 V から変化しなかった。このように、表面に基板まで貫通した細孔を持っている鋳型を用いることで、DSSCs のほとんどの性能が向上した。開放電圧については TiO₂のフェルミ準位と電解質溶液の酸化還元電位の差で決定するためほとんど変化がなかったであろう。

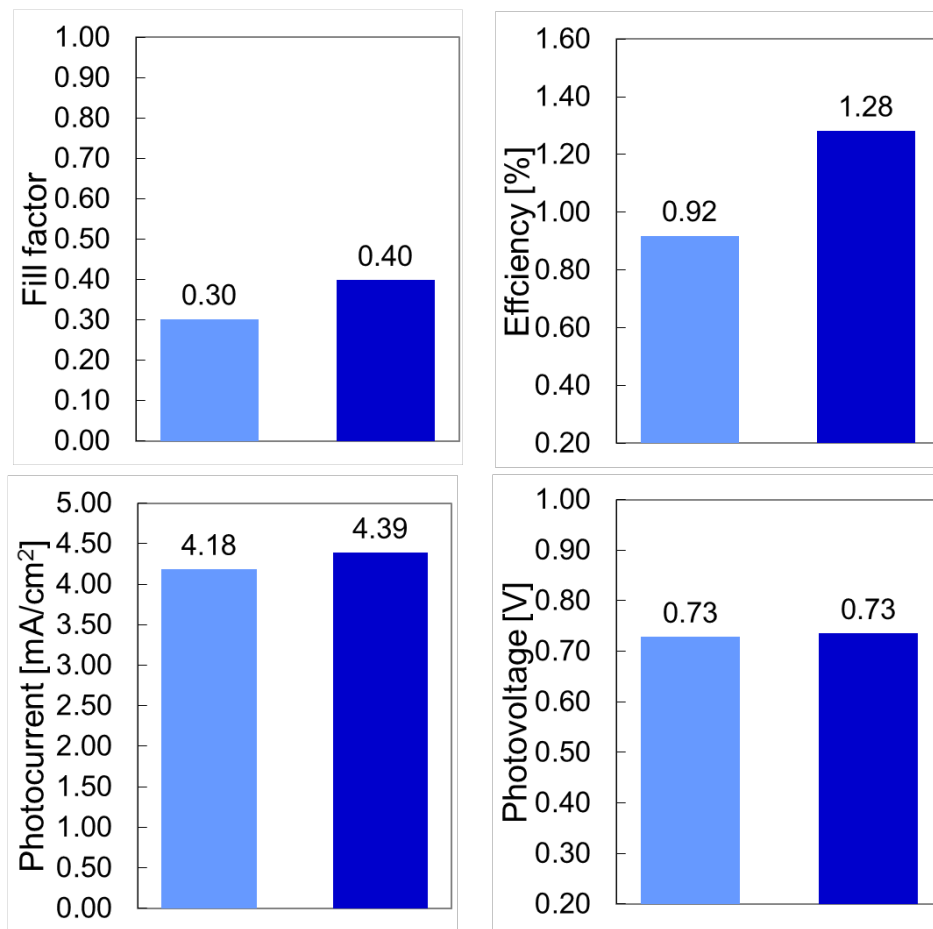


Fig. 6.16. Cell parameters of DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films).

Fig. 6.17 より 15.5bi の多孔質 TiO₂ 膜は 15bi の多孔質 TiO₂ 膜よりも色素吸着量が少し増加した。これは 15.5bi は 15bi よりも太陽電池として機能する表面積が少し大きいことが要因として考えられる。膜厚 1 cm あたりの色素吸着量は全く同じであったのは、表面積の増加が膜厚の増加に起因しているからであろう。

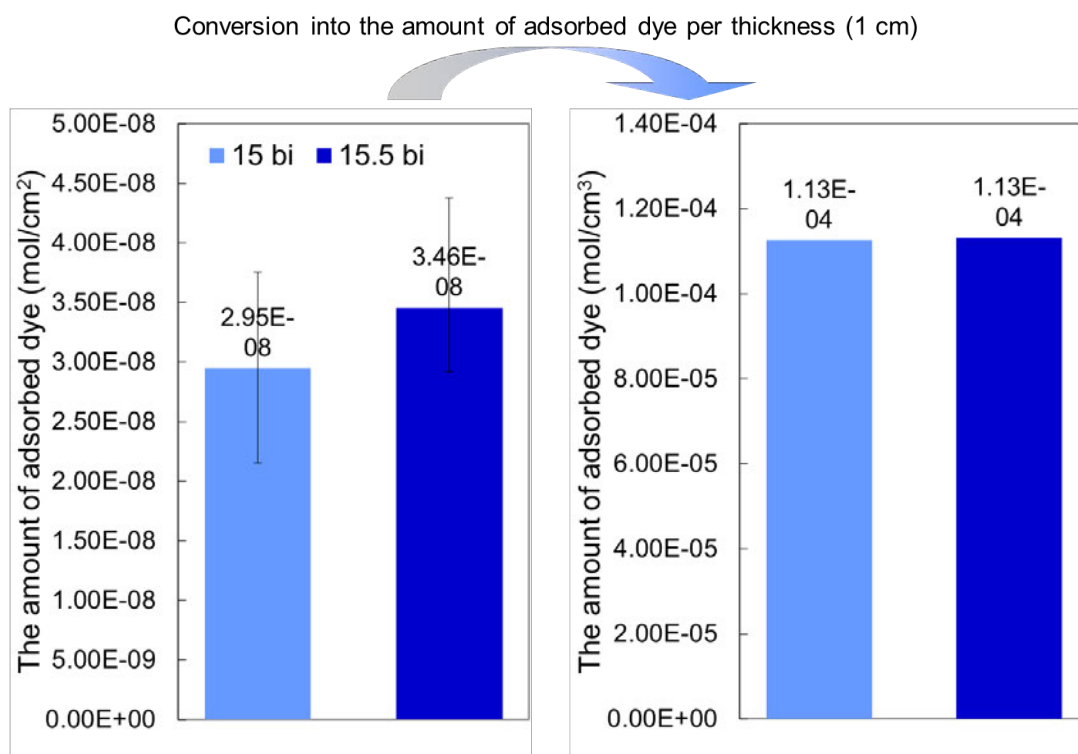


Fig. 6.17. The parameters of porous TiO₂ electrodes fabricated by using the porous (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ and (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films for replica.

さらに、Fig. 6.15 をより詳しく考察する。15bi の DSSCs より 15.5bi の DSSCs の直流抵抗が小さい理由としては、鋳型の基板まで貫通した細孔の存在により表面に析出した TiO₂ 膜と膜内部に析出した TiO₂ 膜を結合が改善し、TiO₂ 内での電子の拡散が改善されたことが挙げられる。15bi の DSSCs より 15.5bi の DSSCs のシャント抵抗が小さい理由としては、同様に TiO₂ 同士のネッキングが良くなったため、順方向に流れる電流が増加していることが挙げられる。また、TiO₂ 膜表面の細孔により電解質溶液のイオンの拡散も促進されるため、TiO₂ から電解質溶液への電子の移動などの逆電流が減少したこともシャント抵抗が小さい要因であろう。ここまでの結果を纏めると、新規多孔質交互吸着膜を鋳型として用いた TiO₂ 多孔質電極を用いることで、膜厚増加に伴って表面積が増加（色素吸着量が増加）し、TiO₂ 同士がしっかりと結合することによって電子の拡散が促進され、直流抵抗及びシャント抵抗が低下して FF が改善し、変換効率が向上したと考えられる。

最後に、多孔質 TiO₂ 電極を作製する際の焼成温度、DSSCs の電解質溶液、導電性ガラスの最適化を行った。クラックを減らすために焼成温度を 550 °C から 500 °C に変更した。電解質溶液については、開放電圧を向上させる効果がある TBP 量を増やし、電荷を非局在化させて電荷密度を下げる効果により電解質溶液内の電子の拡散が促進する DMPH を添加し、溶剤を acetonitrile と 3-Methyl-2-oxazolidinone の混合溶媒から溶媒を粘性が低い acetonitrile

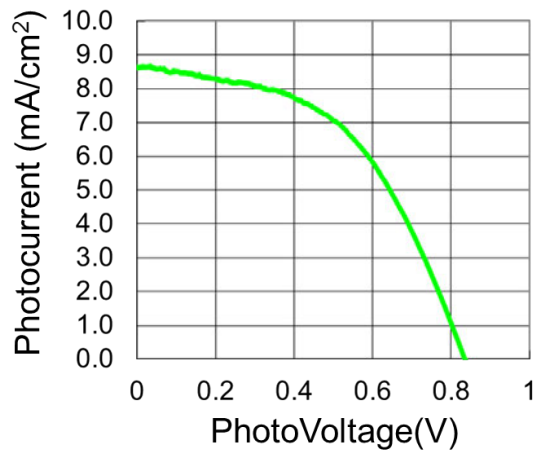


Fig. 6.18. Photocurrent-voltage characteristics of optimized DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films).

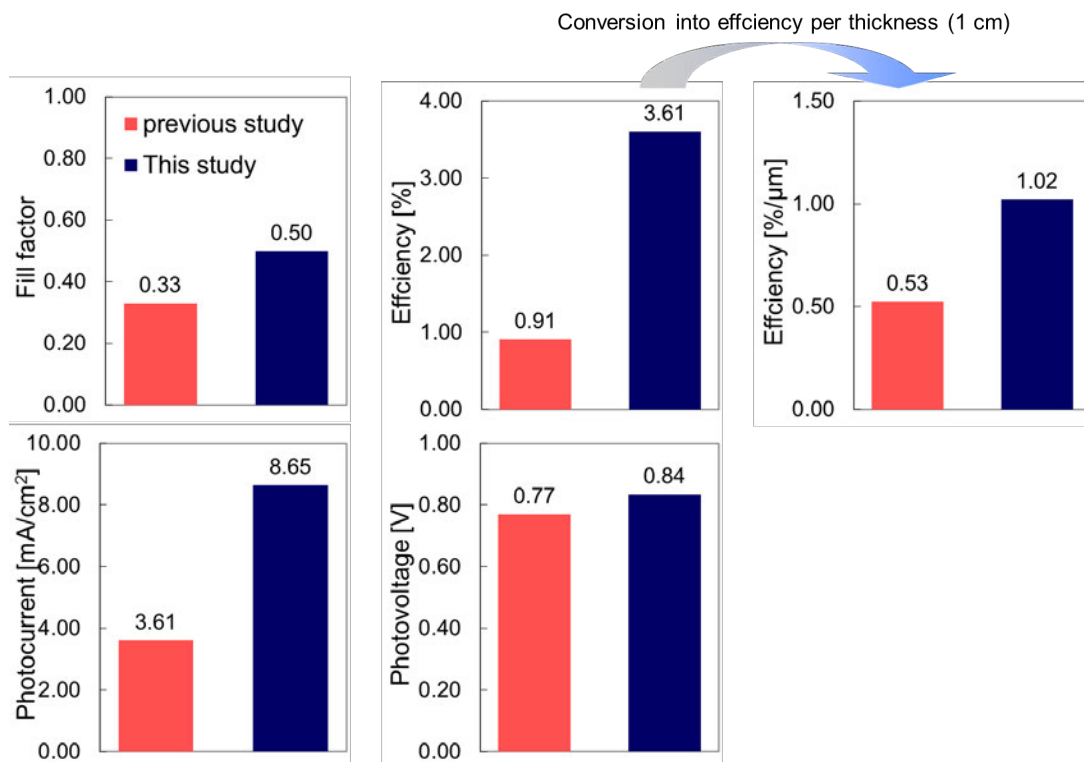


Fig. 6.19. Cell parameters of optimized DSSCs fabricated by using the porous TiO₂ films (replica: porous (PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} films).

これらの結果より、本論文で新たに作製した多孔質 TiO₂膜を用いた DSSCs は、従来、当研究室で作製していた多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅膜を鋳型として用いた DSSCs よりもすべて

の性能が向上し、短絡電流は 2.5 倍、FF は 1.5 倍、そして変換効率は 4 倍になった。多孔質 TiO₂ 膜及び透明電極中の抵抗値が低下したこと、電解質溶液中のイオンの拡散が改善したこと、膜厚の増加に伴って表面積の増加（色素吸着量の増加）したことにより、短絡電流が増加し、FF が改善した。また、膜厚あたりの変換効率も従来の鋳型を用いた DSSCs より大きくなった。これは、多孔質 TiO₂ 膜の膜厚がただ増加しただけでなく、その構造が改善されたことを示す。また、Grätzel らにより TiO₂ 微粒子を高温焼成して作製した DSSCs について、変換効率 10.6 %が報告されているが^[3]、膜厚 1μm あたりの変換効率は本論文で作製した DSSCs の方が優れていた。

LbL 法と LPD 法を組み合わせることで多孔質 TiO₂ 膜の構造制御ができ、構造の最適化により DSSCs のほぼすべての性能が向上することができた。この手法を用いれば、未だに因果関係が不明である多孔質構造と変換効率の関係を解明していくことができるであろう。

6.4. まとめ

新たに発見した多孔質 LbL 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜を DSSCs の光電極に応用した。厚膜で鋳型内部に多くの細孔を持つ鋳型を用いることで、高表面積な TiO₂ 膜が作製できた。さらに、表面に細孔を多数持つ多孔質 LbL 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜は TiO₂ 同士のネッキングを改善することもできた。このように鋳型の形状を制御することにより、多孔質 TiO₂ 膜の構造を制御することができた。

また、PAH を LbL 膜の再外層にすることで表面にも細孔を多数有する多孔質 LbL 膜を作製することができ、PAH と金属イオンの配位結合に伴う反応誘起型相分離によって細孔が生じることを補完する実験結果を得ることができた。

多孔質(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜を鋳型として用いて作製した多孔質 TiO₂ 膜を用いた DSSCs は、表面積が増加（色素吸着量が増加）したため、従来の多孔質(PAH7.5/PAA3.5)₁₅ 膜を用いた DSSCs より短絡電流が増加した。しかし、FF が悪いために変換効率はほとんど変化しなかった。一方、表面に細孔を多数持った多孔質(PAH11.5/PAA9.0)_{15.5} 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO₂ 膜は、DSSCs に応用するとほとんどの性能が向上した。これは、表面に析出した TiO₂ 膜と膜内部に析出した TiO₂ 膜がしっかりと結合しているため順方向に流れる電流が増加していること、表面の細孔により電解質溶液の拡散も促進されたことが要因である。さらに、本研究で作製した DSSCs は膜厚 1μm あたりの変換効率は世界トップレベルだった。

次章では同様に LbL 法と LPD を組み合わせて作製した透明性・密着性が高い超親水膜について述べる。

参考文献

- [1] 小長井誠, 『薄膜太陽電池の基礎と応用－環境にやさしい太陽光発電の新しい展開－』, オーム社, 2002.
- [2] 荒川裕則, 『色素増感太陽電池の最新技術』, シーエムシー, 2001.
- [3] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 164 (2004) 3.
- [4] G. Boschloo, H. Lindström, E. Magnusson, A. Hormberg, A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 11.
- [5] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, *Thin Solid films* 351 (1999) 220.
- [6] H. Imai, M. Matsuda, K. Shimizu, H. Hirashima, N. Negishi, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2005.

第7章 交互吸着膜を buffer 層とした TiO₂ 膜の超親水膜への応用

水が完全に濡れ広がる接触角0°の超親水性膜^[1-3]は防曇性・防汚性・生体適合性・雨水によるセルフクリーニング機能などを有するため、表面機能材料として今日幅広く利用されている。超親水性膜の従来技術として、a) 酸化チタンや酸化亜鉛にUVを照射することにより超親水性を発現する技術、b) 親水性材料を用いる技術などがある。しかし、a)についてはUVを当ててから数時間しか機能が発現せず、b)についてはハイドロゲルなどの親水性材料を用いるために耐溶剤性が低いなどの課題があった。そこで、固体表面上の濡れ性が化学的要因（表面エネルギー）^[4]及び幾何学的要因（表面構造）^[5, 6]によって決定されることから、表面凹凸構造制御によって超親水性を実現することを本章では試みた。ナノレベルでの構造制御によって固体表面の濡れ性及び透明性を制御し、高度な機能を持つコーティング技術を確立することはコーティング技術の発展につながり、さらに環境負荷の低いウェットプロセスを用いたナノコーティング技術による構造の設計・制御技術は産業の発展に貢献することが期待される。そして、産業で利用可能な技術するには均一・大面積に作製できること、基板の形状を問わずに曲面等にも作製できることなどが必要とされる。従来のTiO₂膜作製方法（真空蒸着法やCVD法、sol-gel法、スプレー法、スキージ法など）では、高結晶性TiO₂膜の微細凹凸構造の制御や、低温製膜、均一・大面積コーティングが困難であった。また、微細な凹凸構造は耐久性に問題があった。耐久性を向上させるには膜と基板の密着性及び膜自体の耐久性向上が必要である。

これらの背景を受けて、化学的にも物理的にも安定である高結晶性TiO₂を用いることで、耐溶剤性・耐久性に優れる超親水性膜を作製できると考え、本研究では2章で述べたTiO₂前駆体の過飽和化学水溶液に浸漬するだけで微細凹凸構造を有する高結晶性TiO₂膜を低温・簡便に作製することができる化学溶液析出法（LPD法）に注目した。しかしながら、市販のガラス基板上にLPD法を用いてTiO₂膜を製膜した場合、TiO₂膜が剥離してしまうため、多用途で使用するためにどのような基材に対しても密着性の高いTiO₂膜を作製する必要がある。そこで、本研究では基材との密着性を改善するために基材との間にバッファー層を導入した。一方、透明なコーティングは基材の意匠性や光学特性を損なうことなく、機能を付与することができるため、付加価値が高い。LPD法は製膜条件を変化させることによって微細凹凸構造を制御し、透明性を高めることができる。本研究ではバッファー層の作製技術として透明性・基材と密着性に優れるLbL法とLPD法を組み合わせることで高透明性・高密着性・微細凹凸構造を有するTiO₂膜の作製できるか検討を行った。

7.1. 実験方法

弱電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである Poly(allylamine hydrochloride) (PAH、分子量 70,000、Fig. 2.3(a)) (Aldrich)、ポリアニオンである Poly(acrylic acid) (PAA、分子量 90,000、Fig. 2.3(b)) (Polyscience) を用いた。強電解質高分子水溶液として、ポリカチオンである poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA、分子量 200,000-350,000、Fig. 2.3(c)) (Aldrich)、ポリアニオンである poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt) (PSS、分子量 70,000、Fig. 2.3(d)) (Aldrich) を用いた。いずれの溶液も 18.3 M Ω の超純水を用いて濃度 10⁻² M に調製した。PAH、PAA 水溶液の pH は、水酸化ナトリウムを用いて、それぞれ pH 11.5・pH 9.0 に調整した。強電解質ポリマーである PDDA、PSS 水溶液は、pH によってポリマーの形状が変化しないため pH は未調整のまま用いた。また、1 M の KOH 水溶液 40 ml と 2-propanol (IPA、Wako) 60 ml を混合したもの (KOH 溶液) を基板洗浄に用いた。

基板には、スライドガラスと Si 基板を用いた。膜厚測定にはエリプソメータを用いた。本章で用いたエリプソメータは物質表面に偏光を入射し、その反射光の偏光状態を測定して物質の光学定数 (屈折率・吸収係数) および膜厚と屈折率を測定するため、光が透過してしまう SiO₂ 基板 (スライドガラス) 上に製膜したものは測定できない。そのため、エリプソメータ測定用のサンプルは Si 基板上に製膜した。スライドガラス及び Si 基板は、純水で 5 min、KOH 溶液で 2 min、純水で 5 min \times 2 回、超音波洗浄したものを使用した。

洗浄した基板の上に、余分に付着した電解質高分子を取り除くためにリンスを挟みながら、質量制御型交互吸着膜自動作製装置 (Tsubakimoto chain Co.、Nano film maker) を用いて、バッファー層を製膜した。PAH (PDDA)、リンス \times 3、PAA (PSS)、リンス \times 3 の順に浸漬したものを 1 bilayer とし、PAH/PAA については 15 bilayers、PDDA/PSS については 20 bilayers 積層した。電解質高分子水溶液への吸着時間は PAH (PDDA)、PAA (PSS) とともに 15 min とし、超純水で 2 min、1 min、1 min と 3 回に分けてリンスした。PAH/PAA 膜は 15 bilayers、PDDA/PSS 膜は 25 bilayers 積層した。作製した LbL 膜は、N₂ ブローによって余分な純水を除去し、常温・常圧下で乾燥した。

微細凹凸構造を有する TiO₂ 膜を作製するために、TiO₂ 前駆体として titanium tetrafluoride (TiF₄、Aldrich) を用いた。18.3 M Ω の超純水 50 ml に 0.248 g の TiF₄ を加え、[TiF₄] = 0.04 M に調整し、1 h 攪拌した。攪拌後アンモニア水 (NH₄OH、純正化学) を用いて pH 1.8-2.4 に調整し、出発溶液とした。バッファー層を製膜した基板を、出発溶液に浸漬し、40-80 °C で 1-24 h 静置した。TiO₂ 膜析出後、TiF₄ 溶液から取り出し、常温・常圧下で乾燥した。

また、密着性試験として Scotch tape (STT, 3M, 600-1-18D) テスト^[11-13]を行った。はり付けない部分を 30~50mm 残して Scotch テープを膜表面にはり付ける (このとき気泡ができないように注意しながら指で強く押しつける)。残した部分のテープを持ち、膜表面に垂直に

なるように引っ張り、テープを引きはがすことで膜が剥離するかどうかを確認した。その際、超親水性膜はテープの粘着成分が表面に吸着してしまい、表面構造が観察できなかつたため、heptadecafluorodecyltrimethoxisilane (FAS)によって表面修飾を行った超親水性膜で密着性試験を行った。また、200 °C で 1 h 焼成、400 °C で 1 h 焼成することによって耐熱試験を行った。さらに、無極性溶媒であるトルエン (toluene)、テトラヒドロフラン (THF) およびプロトン性極性溶媒である水 (H₂O)、エタノール (ethanol)、n-ブタノール (n-Butanol)、非プロトン性極性溶媒であるアセトン (Acetone)、1.8 w% HCl、1.25 w% NH₄OH に 1 h 浸漬することによって耐溶媒試験を行った。

作製した LbL 膜及び TiO₂ 膜の構造を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、Hitachi、S-4700 と FEI Company、Sirion) を用いて観察した。得られた膜の表面凹凸構造を原子間力顕微鏡 (AFM、Digital Instruments/Veeco Metrogy Group Inc.、Nanoscope IIIa) のタッピングモードで解析した。試料の膜厚は接触型膜厚測定器 (Sloan、Dektak3030)、エリプソメータ (ULVAC、ESM-1T) で測定した。試料の透過率は紫外可視分光光度計 (UV-vis、shimadzu、UVmini-1240) で測定した。作製した膜の表面状態及び組成は光電子分光装置 (XPS、JEOL、JPS-9000MX) を用いて分析・評価を行った。作製した膜の表面電荷はレーザーゼータ電位計 (Otsuka Electronics co.、ELS-8000) の平板試料用セルで、試料表面の濡れ性(接触角)は接触角計 (Kyowa Interface Science Co. Ltd.、CA-DT) で測定を行った。作製した TiO₂ 膜の結晶性は、薄膜 X 線回折装置 (XRD、Rigaku、RAD-C) を用いて解析・評価した。

7.2. 交互吸着膜による TiO₂ 膜の密着性の改善

LPD 法で作製した TiO₂ 膜の密着性改善のためにバッファー層として用いた (PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜および (PDDA/PSS)₂₀ 膜の表面構造を FE-SEM で観察した。(PAH11.5/PAA9.0)₁₅ 膜及び (PDDA/PSS)₂₀ 膜は 11.5/9.0 膜と PDDA/PSS 膜と表記する。その FE-SEM 像を Fig. 7.1(a), (b) に示した。また、作製したバッファー層の膜厚を Fig. 7.2 に示した。膜厚は、11.5/9.0 膜については接触型膜厚測定器およびエリプソメータで測定し、PDDA/PSS 膜は非常に薄い膜であるため、エリプソメータのみで測定を行った。

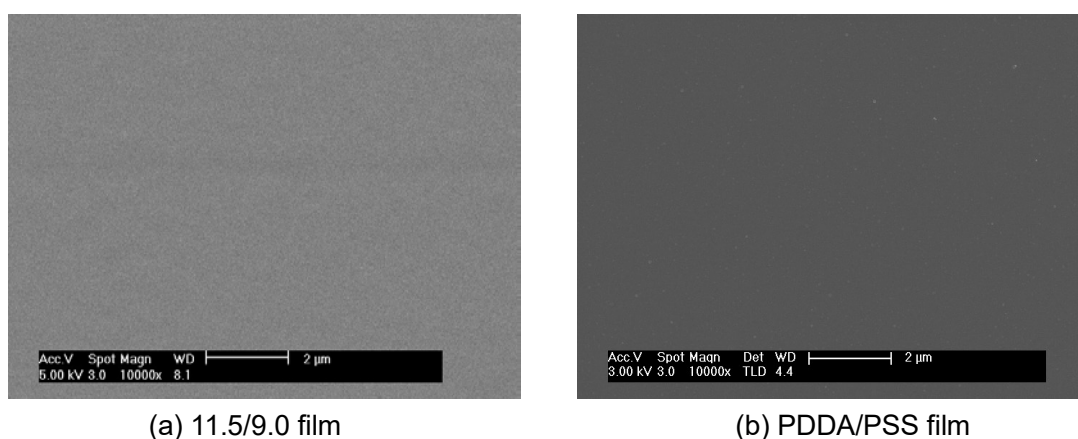


Fig. 7.1. FE-SEM images of the layer-by layer self-assembled films.

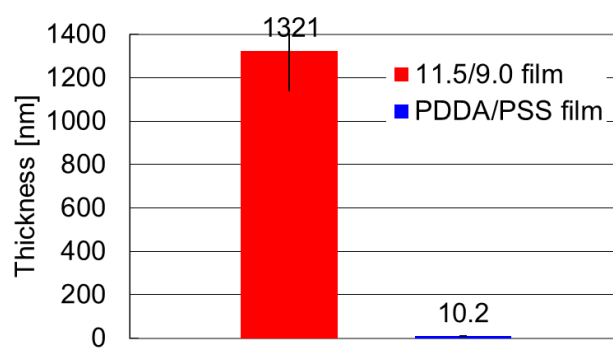


Fig. 7.2. Thickness of the layer-by layer self-assembled films.

Fig. 7.1(a), (b)より、11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜はどちらも、表面は非常に平坦な構造をしている。また、ガラス基板上に均一に製膜されており、膜の表面原子組成を XPS で測定したところ、基板由来の Si のピークは検出されず、基板表面を完全に覆っていることも確認できた。

Fig. 7.2 より、11.5/9.0 膜の膜厚が 1321.4 nm、PDDA/PSS 膜の膜厚が 10.2 nm であり、同様の作製方法 (LbL 法) を用いたのにもかかわらず、膜厚に大きな差があることが確認された。2 章で述べた通り、LbL 法は正に帯電した電解質高分子 (ポリカチオン) と負に帯電した電解質高分子 (ポリアニオン) を交互に積層することにより有機薄膜を作製する方法であり、電解質高分子の種類によって特徴が異なり、形成した膜の構造や膜厚も異なる。特に、弱電解質ポリマー (PAH、PAA) と強電解質ポリマー (PDDA、PSS) では特性が大きく異なる。弱電解質高分子に関しては pH により解離度が変化するが、強電解質高分子に関してはほぼすべての pH において解離度が約 1 であることがその特性の違いに大きく影響している。弱電解質ポリマーは pH によってポリマーの構造と膜厚を制御することができるが、強電解質は塩などを加えないとポリマーの構造と膜厚が変化しない。強電解質ポリマーは

塩の添加がない場合は完全に解離して反発しあうため、ポリマーがほとんどの pH 条件で棒状の形状をしている。本研究では塩を用いていないため、強電解質ポリマーである PDDA、PSS は棒状の形状している。よって、PDDA/PSS 膜の膜厚が薄かった。PDDA/PSS 膜に関する UV-vis スペクトル^[14]、ゼータ電位^[15]、水晶振動子に対する吸着挙動・各層の膜質量^[16]、表面凹凸構造（AFM 像）^[17]などの各種物性については多くの研究者に調査されている。詳細は参考文献を参考にさせていただきたい。また、弱電解質ポリマーである PAH/PAA は 11.5/9.0 という pH 条件で製膜されたため、カチオンである PAH がコイル状に、アニオンである PAA が棒状の構造をしている。一般的にコイル状のポリマーを用いて LBL すると特異的な凹凸構造を示すが、この条件では、コイル状を形成している PAH が非常に密に積層されていくため、膜厚が非常に大きいにもかかわらず、表面構造は非常に平坦になったと推測される。

LbL 法で作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜の表面構造を AFM で観察・分析した。その AFM 像を Fig. 7.3(a), (b)に示した。また、AFM により解析した RMS の値を Fig. 7.4 に示した。

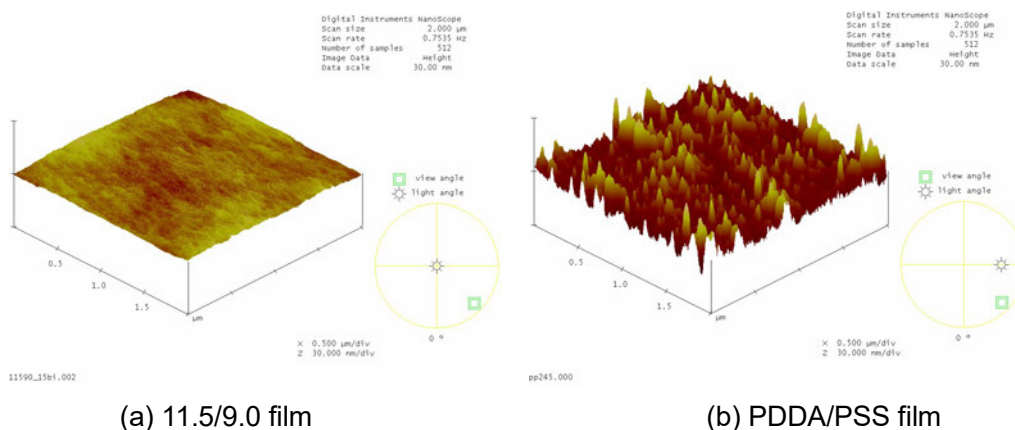


Fig. 7.3. AFM 3D images of the layer-by layer self-assembled films.

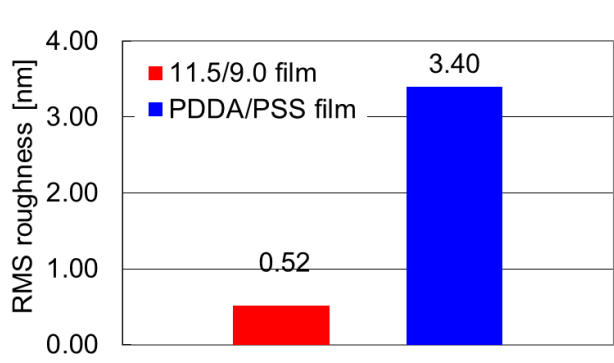


Fig. 7.4. RMS roughness of the layer-by layer self-assembled films.

Fig. 7.3 より、11.5/9.0 膜は凹凸が全くない表面構造をしていることが分かった。しかし、PDDA/PSS 膜は SEM の観察結果では全体としては非常に平坦な膜のように見えるが、AFM にて詳細に観察すると、非常に粗い構造をしていることが分かった。RMS も Fig. 7.4 より、11.5/9.0 膜が 0.519 nm、PDDA/PSS 膜が 3.404 nm となり、同様の作製方法 (LbL 法) を用いたのにもかかわらず、表面の微細な凹凸構造に大きな違いがあることが分かった。LbL 膜は膜厚が薄い状態では、基板の影響を受けて膜が縞状に成長することが報告されており^[18, 19]、膜厚の薄い PDDA/PSS 膜は基板の影響を受けて表面に微細な凹凸構造が形成されたと考えられる。

次に、LbL 法で作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜の透過率を UV-vis で測定した。その UV-vis スペクトルを Fig. 7.5 に示した。

Fig. 7.5 より、可視光の波長領域である 400-760 nm の範囲で、11.5/9.0 膜の相対透過率 (基材の透過率を引いた膜のみ透過率) は 95-100 %、PDDA/PSS 膜の相対透過率は 100 % であり、ともに非常に高い透過率を示すことが分かった。PDDA/PSS 膜には微細な凹凸が観察されているが、光の波長より十分に小さく散乱が生じないため、透明性に影響がなかった。11.5/9.0 の透過率が減少した要因としては、表面が平滑であるため、表面の散乱損失ではなく、膜厚が厚いことに伴う吸収損失が考えられる。透明性の高い TiO₂ 膜を作製するためには、バッファー層の透明性も非常に重要である。

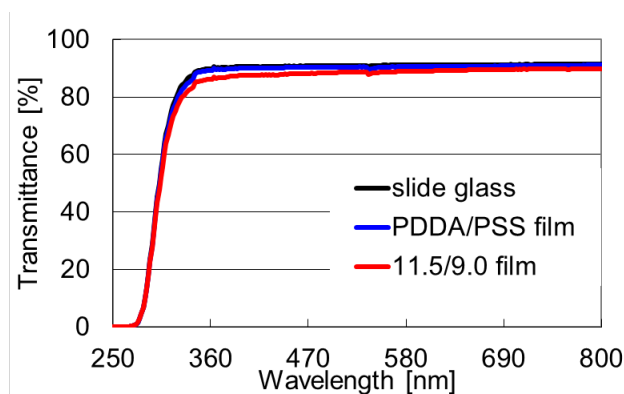


Fig. 7.5. UV-vis transmittance spectra of the layer-by layer self-assembled films.

さらに、LbL 法で作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜の表面電荷の pH 依存性をゼータ電位計で測定した。その表面電荷と溶液の pH の関係を Fig. 7.6 に示した。

ゼータ電位とは、粒子が固定層と拡散層の内側の一部を伴って移動するとき、移動が起こる面 (滑り面) と粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の間の電位と定義される^[20]。液体中に分散している粒子の多くは正負に帯電しており、電氣的に中性を保とうとして粒子表面には、粒子とは逆の符号を持つイオンが集まり、電気二重層を形成してい

る。電気二重層においては、イオンの分布は熱運動のために攪乱されているため、表面近傍では反対荷電の濃度が高く、遠ざかるにつれて次第に低下していく。そして、粒子から十分に離れた領域では電荷が相殺されて電気的中性が保たれている。このように粒子表面の電荷状態は非常に複雑で容易に求めることができないため、粒子の荷電状態の指標として考えられたのがゼータ電位である。本研究で用いたレーザーゼータ電位計は、帯電した粒子が分散している系に外部から電場をかけ、粒子は電極に向かって泳動（移動）する際の泳動速度を電気泳動光散乱測定法（レーザードップラー法）により測定することでゼータ電位を求めている（その速度は粒子の荷電に比例）。これはドップラー効果（光や音波が動いている物体に当たり反射・散乱すると、光や音波の周波数が物体の速度に比例して変化する）を利用しており、実際にはレーザー光を照射した際の散乱光の周波数シフトを測定することにより粒子の泳動速度を求めている。ゼータ電位は、

$$\Delta\nu = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (7-1)$$

[$\Delta\nu$: ドップラーシフト量、 n : 溶媒の屈折率、

λ : レーザーの波長、 θ : 散乱角、 V : 泳動速度]

$$U = \frac{V}{E} \quad (7-2) \quad [E : \text{電場、} U : \text{電気移動度}]$$

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon} \quad (\text{Smoluchowski の式}) \quad (7-3)$$

[ξ : ゼータ電位、 η : 溶媒の粘度、 ε : 溶媒の誘電率]

という計算で求められる。セル表面の電荷に合わせて帯電したイオンや粒子がセル壁面付近に集まり、電場がかけられると、これらのイオンにより壁面付近で流れ（電気浸透流）が生じる。よって、粒子の真の移動度 U_p は、次式で与えられる。

$$U_{obs}(Z) = U_p + U_{osm}(Z) \quad (7-4)$$

[Z : セル中心からの距離、 U_{obs} : 位置 Z において測定される見掛けの泳動速、

U_{osm} : Z における電気浸透流れの速度]

このように、観測される粒子の見かけの電気泳動には電気浸透流が加味される。これを利用すると、泳動セル表面の荷電状態を求めることができる。本研究でもこの原理を用いてゼータ電位を求めた。

Fig. 7.6 より、11.5/9.0 膜のゼータ電位は、pH が増加するとともに増加し、酸性では 47.95 mV であった。また、PDDA/PSS 膜のゼータ電位は、pH の増加とともに減少し、酸性では

-26.72 mV であった。LPD 法を用いて TiO₂ 膜を生成する条件は酸性下である。その酸性下におけるゼータ電位が 11.5/9.0 膜と PDDA/PSS 膜では大きく異なることがわかった。

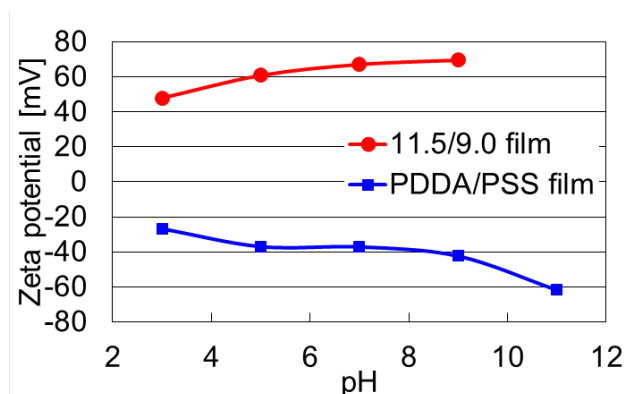


Fig. 7.6. Relationship between ξ -potentials and pH for the layer-by layer self-assembled films.

11.5/9.0 膜のゼータ電位が酸性下で正の値を示したのは、11.5/9.0 膜中に多く含まれる PAH が酸性下で正に帯電するためである。しかし、pH の増加とともにゼータ電位が増加した原因については不明な点が多い。

PDDA/PSS 膜のゼータ電位が酸性下で負の値を示したのは、再外層の PSS が強電解質であるため、pH にかかわらずマイナスに解離しているからである。PSS は脱プロトン化して酸性下で負のゼータ電位を示すことも知られており、論文でも報告されている^[21]。

最後に、本研究で作製したバッファー層の接触角を Fig. 7.7 に示す。接触角はマクロな表面状態を測定する方法として、工業的にも用いられている手法である。接触角が小さいほどその試料の表面の表面自由エネルギーは大きく、大きいほど表面エネルギーは小さい。

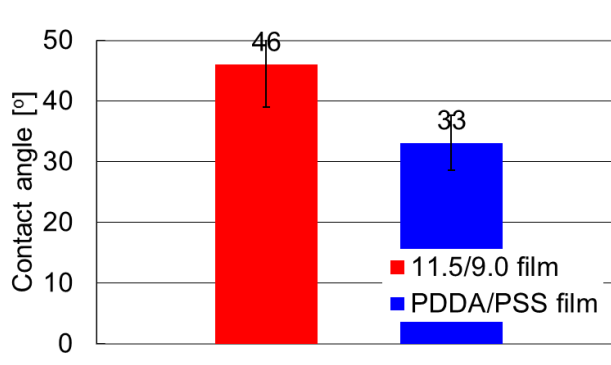


Fig. 7.7. Water contact angles of the layer-by layer self-assembled films.

Fig. 7.7 より、11.5/9.0 膜の接触角は 46°、PDDA/PSS 膜の接触角は 33°であった。カルボ

キシル基 (PAA が有する) とスルホン基 (PSS) に比べて、アミン (PAH、PDDA) は親水性が低い。膜中に多くのアミンを有する 11.5/9.0 膜の方が PDDA/PSS 膜に比べて、低い親水性を示したと考えられる。接触角は、LPD 法の不均一核生成において非常に重要なファクターであると言われており、接触角が低いほどすなわち表面自由エネルギーが大きいほど核生成が促進されると一般的に言われている。

作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜上に、LPD 法で製膜した TiO_2 膜の表面構造を FE-SEM で観察した。その結果を Fig. 7.8(a)-(d)に示した。製膜した TiO_2 膜の LPD 条件は出発溶液の濃度が $[\text{TiF}_4] = 0.04 \text{ M}$ 、 $\text{pH} 2.2$ 、析出温度が 60°C 、析出時間 24 h である。また、作製した TiO_2 膜の膜厚を Fig. 7.9 に示した。膜厚については、 TiO_2 膜表面が微細な凹凸構造を形成しているため、接触型膜厚測定器を用いて測定を行った。

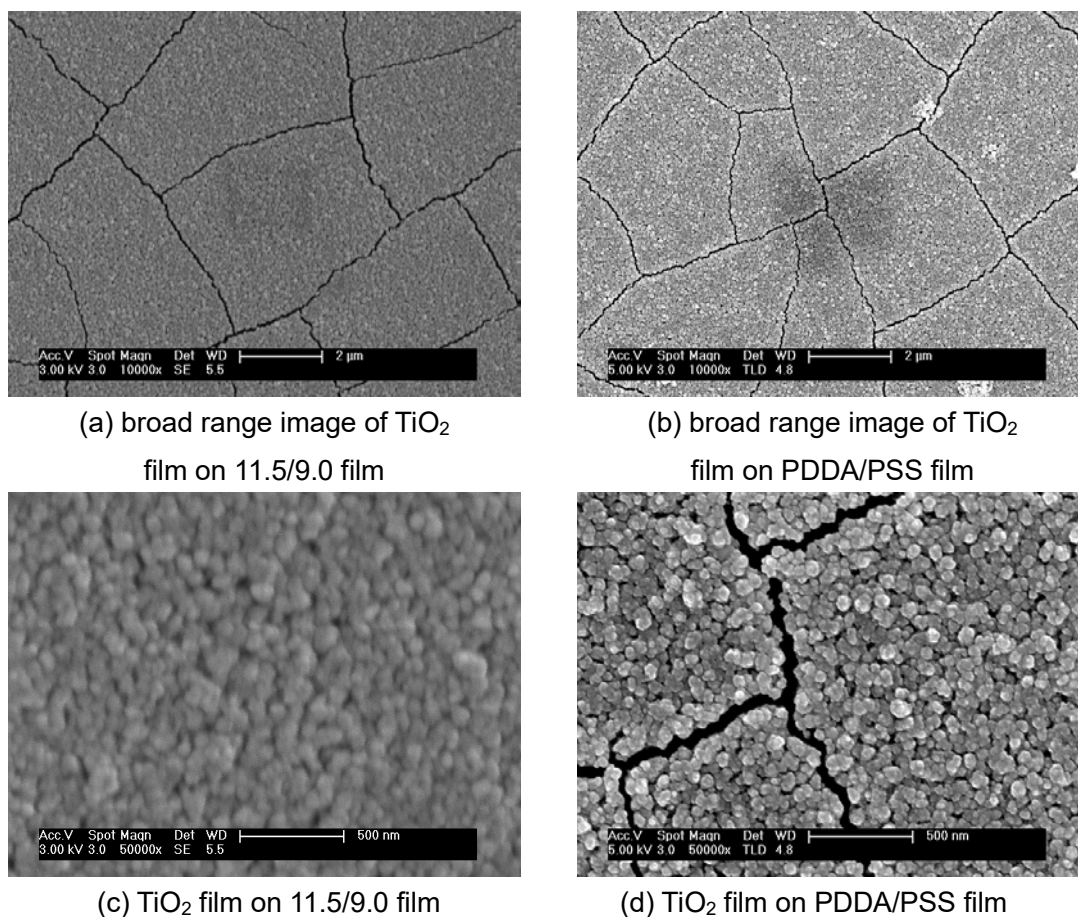


Fig. 7.8. FE-SEM images of TiO_2 films deposited on the layer-by-layer self-assembled films.

Fig. 7.8(a), (b), (c), (d)より、11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO_2 膜はどちらも、表面は微細な凹凸構造が均一に形成されていた。11.5/9.0 膜上に製膜した TiO_2 膜と PDDA/PSS 膜上に製膜したものの表面を形成している微粒子状の構造に大きな違いは観察

されなかった。また、どちらもナノオーダーのクラックが生じていた。

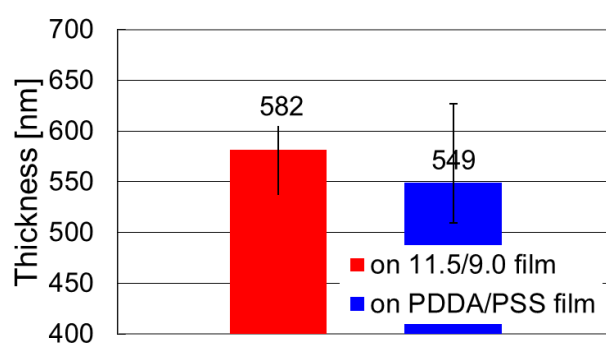


Fig. 7.9. Thickness of TiO₂ films deposited on the layer-by layer self-assembled films.

Fig. 7.9 より、11.5/9.0 膜上に製膜した TiO₂ 膜の膜厚が 581.8 nm、PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の膜厚が 548.9 nm であり、膜厚に大きな差がないことが分かった。

2 章でも述べたが、核生成において、核生成速度は溶液の過飽和度と析出温度に強く依存する。

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad \Delta\mu = kT \ln(1 + \alpha) = kT\alpha \quad (2-4)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\Delta\mu^2} \quad (2-7)$$

溶液の過飽和度が大きく、析出温度が大きいほど、溶液中のクラスター (Ti(OH)₄) とバルク (TiO₂ 膜) の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は大きくなり、それに伴い核生成エネルギーである ΔG^* は小さくなる。言い換えると、が大きく、析出温度が大きいほど、核生成するために必要なエネルギーが減少し、核が容易に生成できるようになる。よって、11.5/9.0 膜上と PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の表面を形成する微粒子状の構造の大きさと膜厚の違いが生じなかったのは、過飽和度 (溶液の濃度と pH) 及び析出温度が同じであるからであろう。

基板上に成長する不均一核生成の場合、もう一つ大きなファクターがある。それは、核となる物質と基板との相互作用の大きさである。不均一核生成とは、不純物・基材・容器の表面、結晶の表面上などの何かの物質を媒介として核が作られる核生成であり、その物質との相互作用とその物質の濡れ性が非常に重要になってくる。相互作用が大きくなれば、過飽和度が小さくても核が生成される。不均一核生成の核生成速度は

$$J = Z \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} 2\pi r^* \sin \theta \cdot a \cdot \exp\left(\frac{E_{des} - E_{sd}}{kT}\right) \cdot n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2-14)$$

で表わされる。不均一核生成では核となる物質の基板表面上での拡散や基板表面への吸着・脱着にも依存する。核となる物質と基板との相互作用が大きければ、表面上での拡散

や表面への吸着が行われやすくなる。相互作用は具体的に言うと、静電的な力やファンデルワールス力、さらには水素結合による引力なども含まれる。不均一核生成特有の基材との相互作用については、最終的に製膜された（十分成長した）TiO₂ 膜の表面や膜厚には大きな影響を与えず、初期成長にのみ影響を与える。のちほど述べるが、密着性に関しては大きな影響を与える。

本研究で作製した TiO₂ 膜の表面構造が、TiO₂ 微粒子が結合したような構造をしている要因について考察した。本研究で用いた手法の場合、過飽和度が高いため新たなステップを生成する 2 次元核成長という現象が生じている。2 次元核が生成する過飽和度の条件（過飽和度が大きい）では核成長よりも核生成を促進し、2 次元核の上にさらに核が生成する多核成長が生じやすい。よって、二次元核成長でできた核がある程度成長したのちすぐに新たな核がその核の表面に核を作り、それが成長するという過程を繰り返すため、1 つが約数十 nm の核（TiO₂ 微粒子）が連なったような表面構造をしているのである。

次に、LbL 法で作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の結晶性を薄膜 XRD で測定した。製膜した TiO₂ 膜の LPD 条件は出発溶液の濃度が [TiF₄] = 0.04 M、pH 2.2、析出温度が 60 °C、析出時間 24 h である。その XRD スペクトルを Fig. 7.10 に示した。

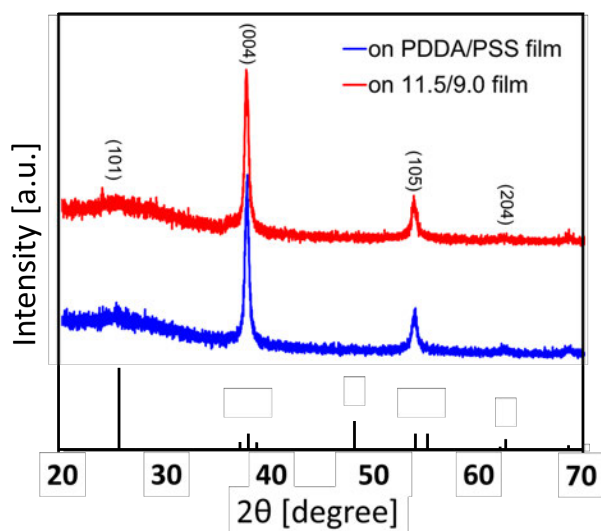


Fig. 7.10. X-ray diffraction patterns of TiO₂ films deposited on the layer-by layer self-assembled films.

Fig. 7.10 より、11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜のどちらも、アナターゼ相を有することが確認された。また、どちらも c 軸に配向したアナターゼ相であることが、メインピークである(101)面より(004)、(105)、(204)面の強度の方が大きいことより分かった。アナターゼの結晶相が得られたのは、LPD 法の特徴からきている。結晶が成長する際、結

晶成長の速度が速すぎると緻密で規則正しい構造をできにくい。LPD 法では、Ti に配位しているフッ素が結晶成長を抑制するため、反応速度が遅くなり、緻密に規則正しく配列することができるためである。c 軸に配向した要因については後述する。

先ほども述べたように不均一核成長の大きなファクターとして溶液の過飽和度、析出温度、基板と TiO₂ クラスターの相互作用の大きさが挙げられる。この実験においても、溶液の濃度と pH (過飽和度) と析出温度は同条件であり、違いが生じる要因としては基板と TiO₂ クラスターの相互作用のみである。しかし、ともに同様の結晶相および配向性を示したことから、今回の析出条件 (過飽和度と析出温度) において、基板との相互作用の大きさは核成長速度の結晶面異方性が生じるほど大きなものではなかった。

次に、LbL 法で作製した 11.5/9.0 膜および PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の密着性を FE-SEM により確認した。製膜した TiO₂ 膜の LPD 条件は出発溶液の濃度が [TiF₄] = 0.04 M、pH 2.2、析出温度が 60 °C、析出時間 24 h である。その密着性結果を Table 7.1 に示した。FE-SEM で観察する場合、チャージアップを防ぐためにオスニウムコーターによって蒸着を行った。オスニウムコーターはプラズマを用いた蒸着装置であり、密着性が低い場合、蒸着の際に容易に剥離してしまう。すなわち、簡易的な密着性試験が可能である。よって、オスニウムコーターで 10 s 蒸着したあとの膜構造を FE-SEM によって観察した。

Table 7.1 より、バッファー層を施していない市販のライドガラス上に製膜した TiO₂ 膜の場合、全条件において膜が剥離するまたはオスニウムコーターによって容易に剥離してしまった。11.5/9.0 膜上に製膜した TiO₂ 膜の場合、溶液の pH が 1.68-2.0、析出温度が 50 °C の条件下でのみ、製膜することができた。PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の場合、溶液の pH が 2.0-2.4、析出温度が 50 °C または溶液の pH が 2.4、析出温度が 60 °C の条件下でのみ膜が剥離し、残りのすべての条件で密着性の高い膜が得られた。

同様の作製法 (LbL 法) を用いて、作製した 11.5/9.0 膜と PDDA/PSS 膜の密着性に大きな違いが出たのは、表面構造及び表面状態が異なるためである。表面構造は微細な凹凸構造がある方の密着性が高い。これはアンカー効果と言われ、基板とコーティング膜の界面面積が増えること、凹部にコーティング材料が入り込むことによって密着性が高くなる。工業的にもよく使用される方法である。

表面状態については、接触角が低く、表面電荷が負であるバッファー層の方が、密着性が高いことが明らかになった。先ほど述べた通り、接触角が低いほど核生成しやすく、膜との接点 (核) が増え、密着性が向上する。また、TiO₂ クラスターは TiF₄ 溶液中 (pH 1.68-2.4 = 酸性) で正に帯電している。これは TiO₂ の等電位点が約 6 であるため^[17]、pH 6 以下では TiO₂ クラスターの表面電位は正になるからである。正に帯電している TiO₂ クラスターは、負に帯電している基材上ではクーロン力によって引き寄せられ、正に帯電している基材上ではクーロン力によって反発される。ゼータ電位測定結果より、PDDA/PSS 膜は負に、11.5/9.0 膜は正に帯電していることが分かっている。実験結果と結晶成長の理論より、本研

究で用いた条件下（酸性下）では負に帯電した PDDA/PSS 膜の表面上の核生成の方が促進され、バッファー層との結合手（核）の数が増加することによって密着性が増加したと考えられる。

Table 7.1. The film appearance of TiO₂ films deposited on different buffer layers.

Buffer layer	pH	Temperature (°C)		
		50	60	70
Non- buffer layer	1.6 8	poor adherence	Peel off	Peel off
Non- buffer layer	1.8	poor adherence	Peel off	Peel off
Non- buffer layer	2.0	poor adherence	Peel off	Peel off
Non- buffer layer	2.2	Peel off	Peel off	Peel off
Non- buffer layer	2.4	Peel off	Peel off	Peel off
(PAH/PAA) ₁₅	1.6 8	adherent	Peel off	Peel off
(PAH/PAA) ₁₅	1.8	adherent	poor adherence	poor adherence
(PAH/PAA) ₁₅	2.0	adherent	poor adherence	poor adherence
(PAH/PAA) ₁₅	2.2	poor adherence	poor adherence	poor adherence
(PAH/PAA) ₁₅	2.4	poor adherence	poor adherence	Peel off
(PDDA/PSS) ₂₅	1.6 8	adherent	adherent	adherent
(PDDA/PSS) ₂₅	1.8	adherent	adherent	adherent
(PDDA/PSS) ₂₅	2.0	poor adherence	adherent	adherent
(PDDA/PSS) ₂₅	2.2	poor adherence	adherent	adherent
(PDDA/PSS) ₂₅	2.4	poor adherence	poor adherence	adherent

これらの結果より、TiF₄を前駆体とする LPD 法（酸性条件）を用いて TiO₂膜を製膜する場合、a)表面にナノオーダーの微細な凹凸構造を有する材料、b)接触角の低い材料、c)酸性下で負の表面電荷を示す材料をバッファー層として用いることで、密着性の高い TiO₂膜を作製することが可能になることが示唆された。

7.3. TiO₂膜の微細凹凸構造制御

前項で密着性が良好だった PDDA/PSS 膜を用いて、TiO₂膜の微細凹凸構造の最適化を行った。まず析出温度を変えた場合の TiO₂膜の表面構造を FE-SEM で観察した。その結果を

Fig. 7.11(a)、(b)、(c)に示した。Fig. 7.12(a)、(b)、(c)は作製した TiO_2 膜の断面 FE-SEM 像である。製膜した TiO_2 膜の LPD 条件は出発溶液の濃度が $[\text{TiF}_4] = 0.04 \text{ M}$ 、 $\text{pH} 1.8$ 、析出温度が $50\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、析出時間 24 h である。

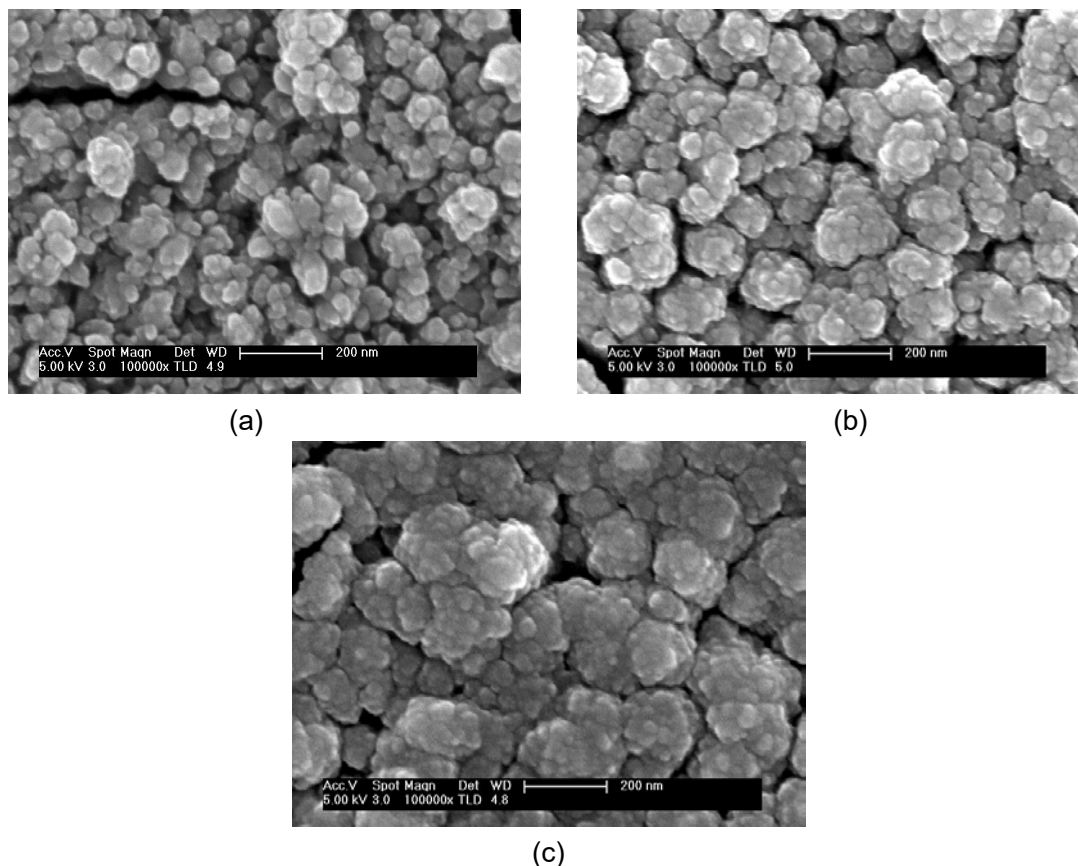


Fig. 7.11. FE-SEM images of TiO_2 films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of $\text{pH} 1.8$ at (a) $50 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and (c) $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h .

Fig. 7.11(a)-(c)より、PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO_2 膜は、析出時間の増加に伴って表面を構成する粒子状の構造が大きくなり、粒子間の隙間が狭くなっていた。温度が上昇するにつれて飽和濃度が増加し、過飽和度が減少する。核成長に寄与するステップの移動速度は過飽和度が小さいほど小さくなるが、その一方で核生成速度は指数関数的に減少する。温度が上昇するにつれて、核生成よりも核成長の方が支配的になる。すなわち、核成長が支配的になるにつれて、表面を形成する微粒子状の構造が大きくなり、温度が上昇するにつれて表面を構成する微粒子状の構造が多くなったと考えられる。これより、析出温度によって表面凹凸構造を制御できることが示唆された。

Fig. 7.12(a)-(c)より、PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO_2 膜は、析出時間の増加に伴って膜厚が増加していた。また、作製した TiO_2 膜は内部が非常に緻密な構造をしていた。さらに、基板近傍は粒子の詰まった構造をしているが表面に近づくにつれて針状の構造をしていた。

これは、上述のとおり析出温度の上昇に伴って核成長が増加したためである。

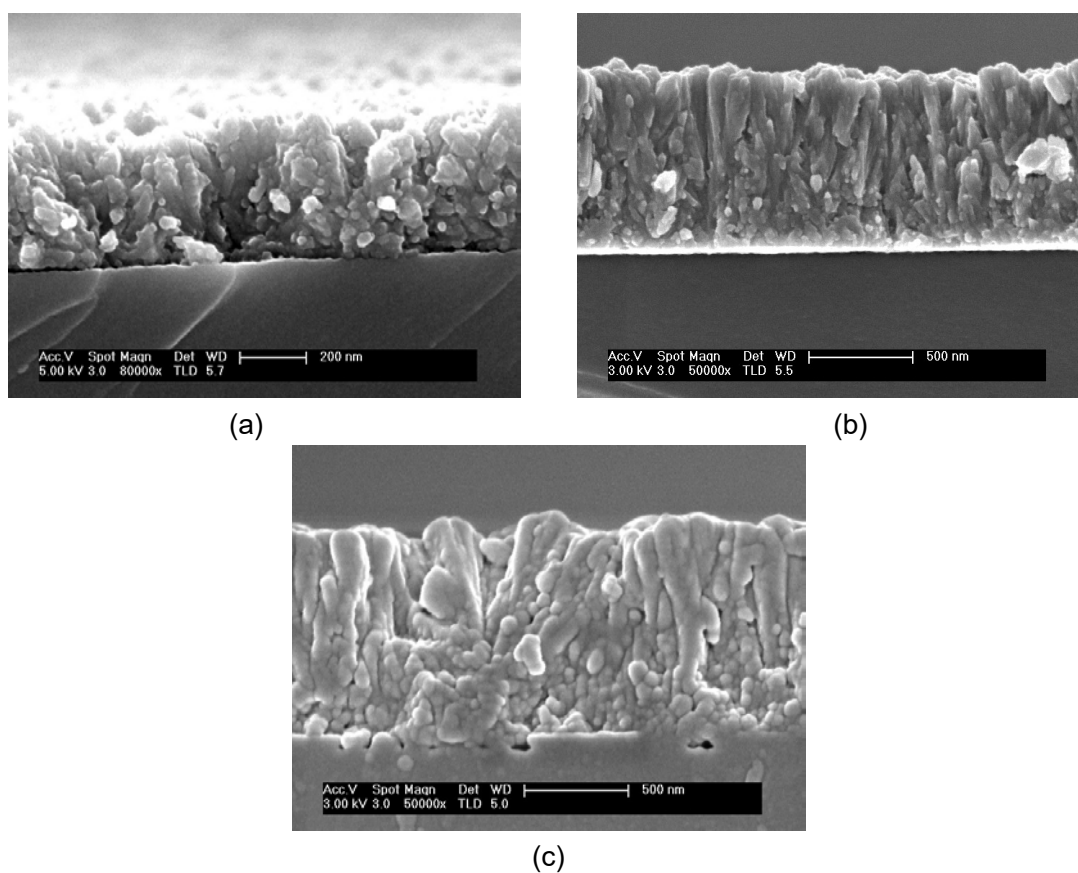


Fig. 7.12. Cross-sectional FE-SEM images of TiO_2 films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at (a) 50 °C, (b) 60 °C and (c) 70 °C for 24 h.

次に、同様に析出温度条件を変えた場合の TiO_2 膜の表面構造を AFM で分析した。解析した平均二乗粗さ (RMS) の値を Fig. 7.13 に示した。

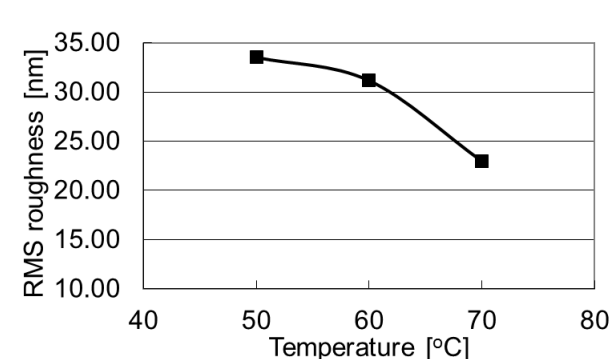


Fig. 7.13. Calculated RMS roughness of TiO_2 films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50 °C, 60 °C and 70 °C for 24 h.

Fig. 7.13 より、RMS は析出温度が 50 °C で製膜した TiO₂ 膜が 33.515 nm、析出温度が 60 °C で製膜した TiO₂ 膜が 31.152 nm、析出温度が 70 °C で製膜した TiO₂ 膜が 22.959 nm であった。PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜は析出温度の増加に伴って RMS は減少した。先ほども述べた通り、析出温度が上昇するにつれて、核生成よりも核成長の方が支配的になるため、表面を形成する微粒子上の構造が大きくなり、RMS が減少したと考えられる。次に、製膜した TiO₂ 膜の透明性を UV-vis で測定した結果を Fig. 7.14 に示した。

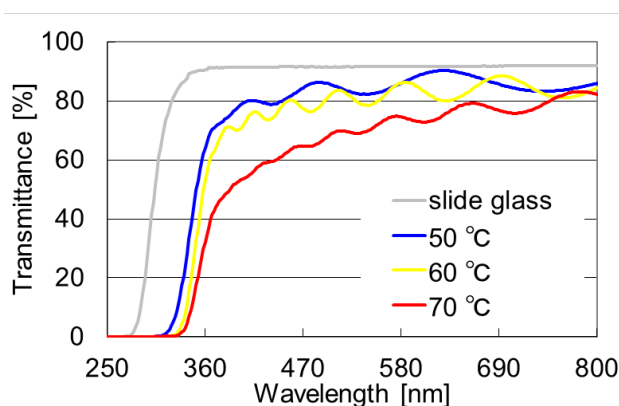


Fig. 7.14. UV-vis transmittance spectra of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50 °C, 60 °C and 70 °C for 24 h.

Fig. 7.14 より、可視光の波長領域である 400-760 nm の範囲での相対透過率は析出温度が 50 °C で 78-90 %、析出温度が 60 °C で 71-88 %、析出温度が 70 °C で 53-81 % となり、析出温度が増加するにつれて透過率が減少した。FE-SEM 観察結果および AFM 観察結果より、析出温度の増加に伴って表面を形成している微粒子状の構造が大きくなっており、表面の凹凸構造の大きさが可視光の波長以上のサイズなることで表面での光の散乱損失が増加し、透過率が減少したと考えられる。また、析出温度の増加に伴って膜厚が増加していることも、膜内部での吸収や散乱を増加させ、透過率が減少した要因の一つであろう。また、また、AFM 像と照らし合わせると、RMS が 20-25 程度の凹凸を有する膜は、表面に微細な凹凸構造を有しているにもかかわらず、表面での光の散乱がないため、高い透過率を示すことが分かった。

次に、同様に析出温度を変えた場合の TiO₂ 膜の結晶性を薄膜 XRD で測定した結果を Fig. 7.15 に示した。この結果より、すべてアナターゼ相を有することが確認され、c 軸に配向したアナターゼ相であることが、メインピークである(101)面より(004)、(105)、(204)面の強度の方が大きいことより分かった。製膜した TiO₂ 膜が c 軸に配向したのは、基板上で核が緻密に生成して基板に水平方向に核が成長できなかったためであると考えられる。核成長速度が速い(析出温度が高い)と、c 軸配向しやすくなる。これは断面 FE-SEM 像の結果より

基板に垂直方向に成長した針状の構造が観察されたことから推測できる。c 軸配向性が小さかった膜厚が薄い（核成長速度が遅い）TiO₂ 膜の内部には針状の構造が観察されず、微粒子が詰まったような構造が膜内部の大半を占めている。また、ピーク強度は析出温度の増加に伴って大きくなった。このピーク強度が大きさの違いは、膜厚の違いによるものだと考えられる。

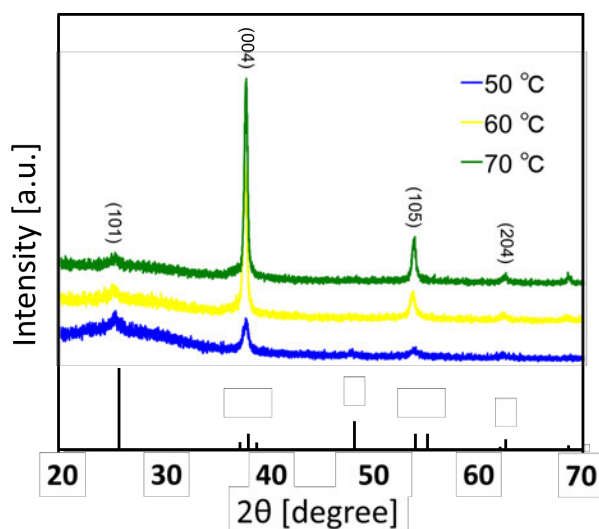
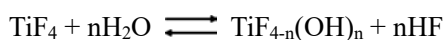


Fig. 7.15. X-ray diffraction patterns of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 50 °C, 60 °C and 70 °C for 24 h.

これらの結果より、PDDA/PSS 膜上に LPD 法で製膜した TiO₂ 膜について、最適な析出温度は 60 °C であることが分かった。60 °C で製膜した TiO₂ 膜は透過性も密着性も高く、表面に微細な凹凸構造が形成されている膜であった。

次に、TiF₄ 出発溶液の pH を変えた場合の TiO₂ 膜の表面構造を FE-SEM で観察した結果を Fig. 7.16(a)-(e), Fig. 7.17(a)-(e) に示す。製膜した条件は出発溶液の濃度が [TiF₄] = 0.04 M、pH 1.68-2.4、析出温度が 60 °C、析出時間 24 h である。

Fig. 7.16(a)-(e) より、製膜した TiO₂ 膜は、出発溶液の pH が増加するにつれて表面を構成している微粒子状の構造が小さくなっていった。Fig. 7.17(a)-(e) より、製膜した TiO₂ 膜は、出発溶液の pH が変化しても、膜内部の構造に大きな変化はなかった。本研究で用いた TiF₄ を前駆体として LPD 法で作製した TiO₂ 膜は、製膜後すぐに揮発してなくなる NH₄OH で pH を調整するのみで結晶成長を制御することができる。TiF₄ を用いた場合の平衡反応式を下に示す。



NH₄OH を加えると中和反応により平衡反応がル・シャトリエの法則により右方向にシフト

する (NaOH で pH 調整してもほぼ同じ膜が得られたので、中和反応だけでも平衡反応がシフトする)。よって、平衡反応が右にシフトすることで、 TiO_2 クラスタを構成している $\text{TiF}_{4-n}(\text{OH})_n$ の濃度が増加する。すなわち、結晶を生成する溶質の濃度が増加し、過飽和度が増加する。すなわち、pH を増加すると過飽和度が増加し、過飽和度の増加によって核生成が支配的になり、核成長するのではなく、小さな核がたくさんできるようになる。よって、pH が増加するにつれて表面を形成する微粒子状の構造が小さくなるのだと考えられる。

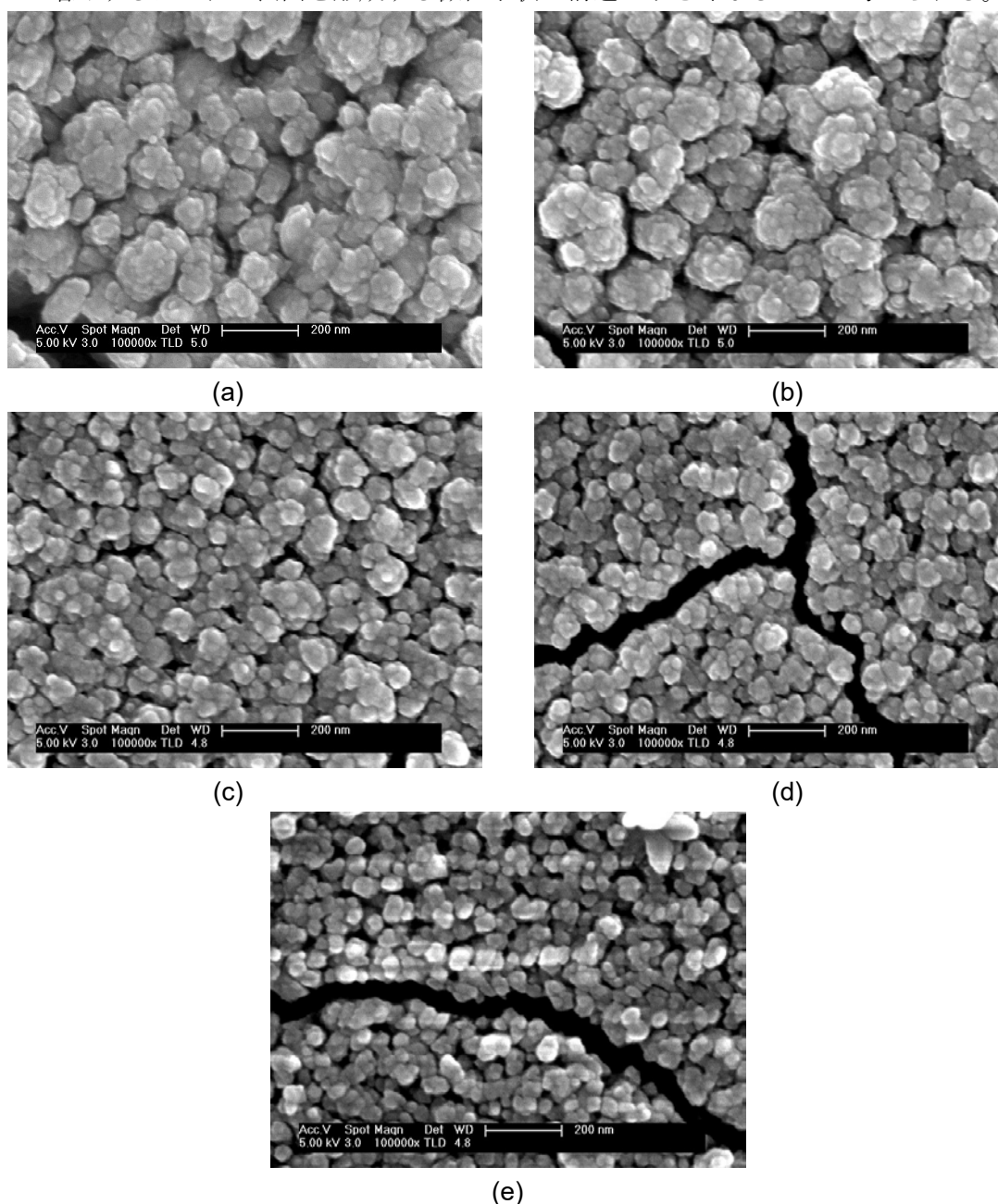


Fig. 7.16. FE-SEM images of TiO_2 films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of (a) pH 1.68, (b) pH 1.8, (c) pH 2.0, (d) pH 2.2 and (e) pH 2.4 at 60 °C for 24 h.

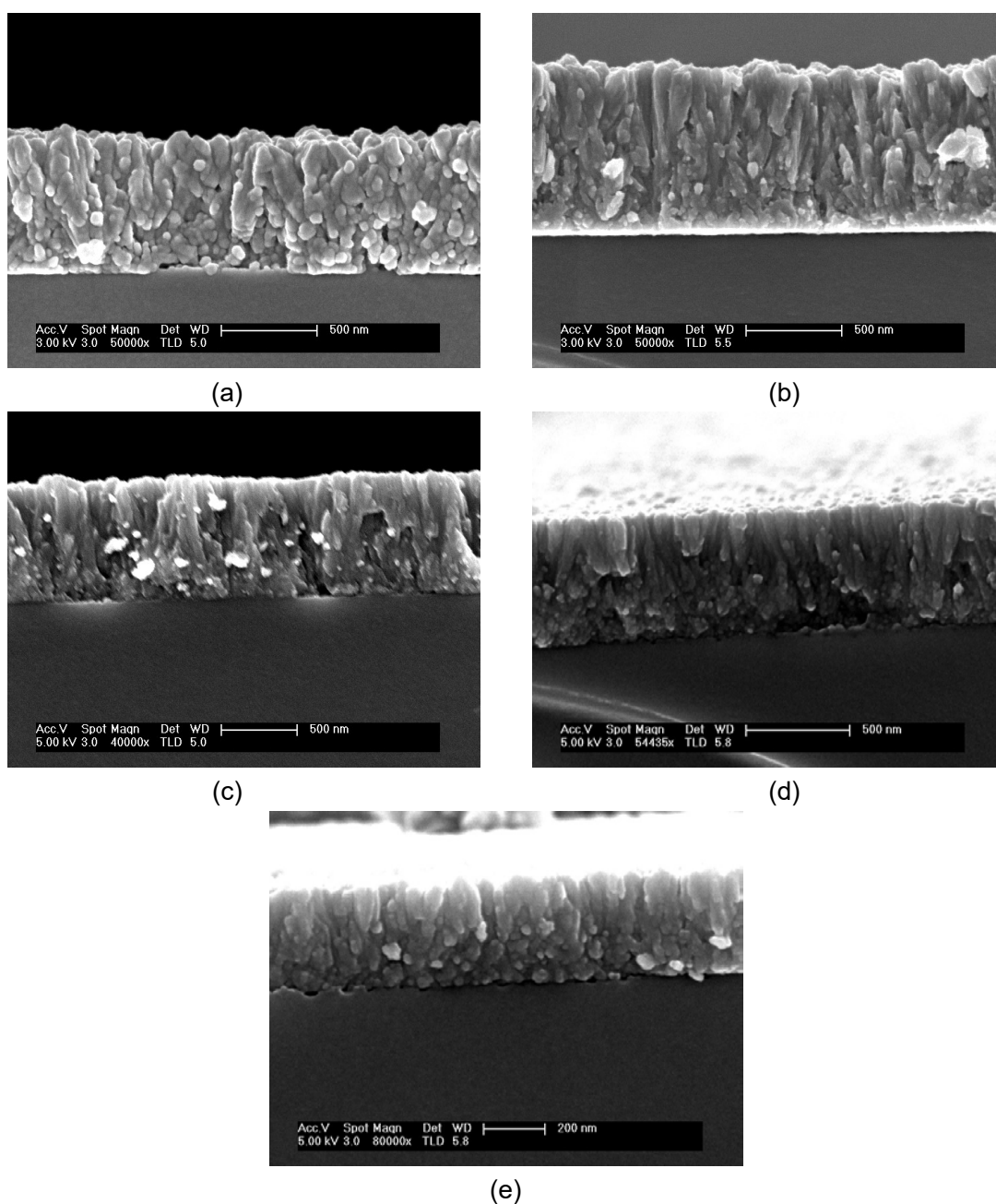


Fig. 7.17. Cross-sectional FE-SEM images of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH (a) 1.68, (b) 1.8, (c) 2.0, (d) 2.2 and (e) 2.4 at 60 °C for 24 h.

Fig. 7.17(a)-(e)より、pH 1.68 と比べて pH 1.8 は膜厚が増加しているが、pH 1.8 以上になると、膜厚が減少し、pH 2.4 になると膜厚が大きく減少した。

出発溶液の pH によって膜厚が変化した要因について考える。上述の通り、pH を増加すると過飽和度が増加する。すなわち、過飽和度の増加によって核生成が支配的になり、核成長するのではなく、小さな核がたくさんできるようになる。よって、pH の増加に伴って

多くの核が生成され、膜厚が増加したのだと考えられる。また、pH 1.8 を最大値として、膜厚が減少し始めたのは核生成が生じやすくなりすぎて、均一核生成が生じてしまったためであると考えられる。均一核生成は不均一核生成に比べて生じにくいのだが、過飽和度が増加すると核生成エネルギーが減少し、基板などの媒介を使用しなくても容易に核生成するようになる。よって、均一核生成が TiF_4 溶液中で生じ、それに伴って不均一核生成によって生成する核の数が減少し、膜厚が減少したのだと考えられる。

次に TiF_4 出発溶液の pH を変えた場合の TiO_2 膜の表面構造を AFM で分析した。解析した RMS の値を Fig. 7.18 に示す。

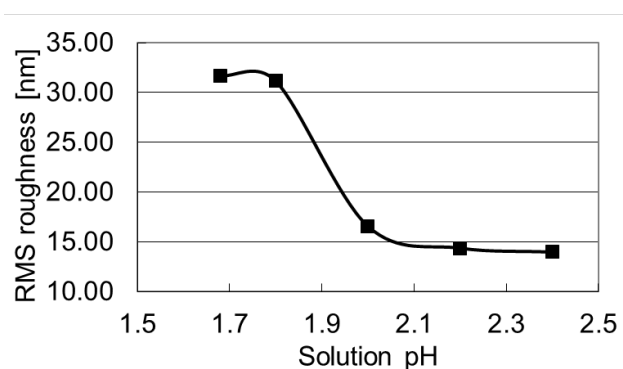


Fig. 7.18. Calculated RMS roughness of TiO_2 films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.

Fig. 7.18 より、RMS は出発溶液の pH が 1.68 の場合は 31.682 nm、pH が 1.88 の場合は 31.152 nm、pH が 2.08 の場合は 16.570 nm、pH が 2.28 の場合は 14.370 nm、pH が 2.48 の場合は 13.987 nm であり、pH が増加するにつれて、RMS 値が減少した。pH の増加に伴って小さな核が多く生成され、表面の凹凸構造が小さくなり、RMS が減少したと考えられる。次に、 TiF_4 出発溶液の pH を変えた場合の TiO_2 膜の透明性を UV-vis で測定した結果を Fig. 7.19 に示した。その結果より、可視光の波長領域である 400-760 nm の範囲での相対透過率は出発溶液の pH が 1.68 で 50-83 %、pH が 1.8 で 71-88 %、pH が 2.0 で 73-88 %、pH が 2.2 で 78-89 %、pH が 2.4 で 80-89 % であり、pH の減少に伴って透過率が増加した。均一核生成した大きな微粒子が TiO_2 膜の表面に取り込まれて、その凹凸で光散乱が生じ、透過率が減少したためであると考えられる。

次に、 TiF_4 出発溶液の pH を変えた場合の TiO_2 膜の結晶性を薄膜 XRD で測定した結果を Fig. 7.20 に示した。これまでの結果と同様にすべてアナターゼ相を有することが確認された。また、c 軸に配向したアナターゼ相であることが、メインピークである (101) 面より (004)、(105)、(204) 面の強度の方が大きいことより分かった。また、ピーク強度は出発溶液の pH の増加に伴って増加し、pH 2.0 を最大値に減少した。このピーク強度が大きさの違いは、膜

厚の違いによるものだと考えられる。

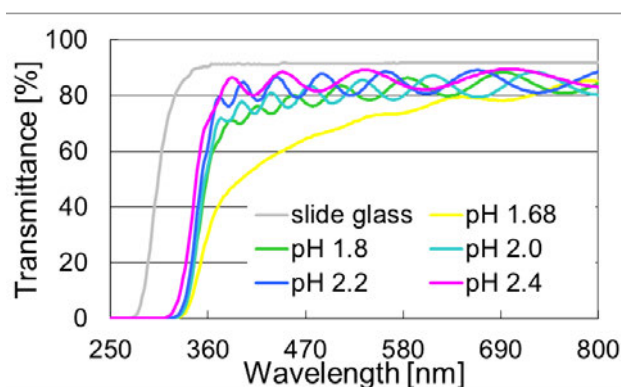


Fig. 7.19. UV-vis transmittance spectra of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.

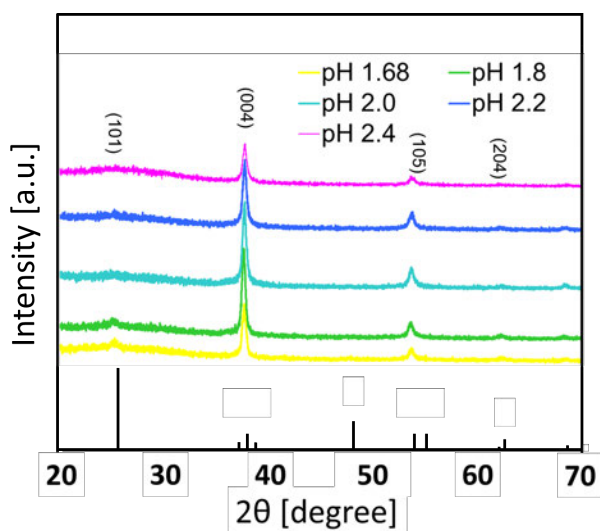


Fig. 7.20. X-ray diffraction patterns of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.68, 1.8, 2.0, 2.2 and 2.4 at 60 °C for 24 h.

これらの結果をまとめると、製膜した TiO₂ 膜は出発溶液の pH の増加に伴って表面を形成する微粒子状の構造が小さくなった。pH 2.4 程度になると均一核生成によって生じた微粒子が膜に取り込まれることにより透過率が減少し、透過率が最も高かったのは pH 1.8-2.0 であった。すべてアナターゼの結晶層を有し、基板に垂直方向に配向していた。また、超親水性は表面粗さが大きいほど向上する。よって、透明性及び表面粗さの観点で PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜の出発溶液の pH は 1.8 が最適値であることが分かった。

最後に析出時間と TiO₂ 膜の物性の関係について調査した。出発溶液の濃度が [TiF₄] = 0.04 M、pH 1.8、析出温度が 60 °C、析出時間 1-24 h で製膜した TiO₂ 膜の表面構造を FE-SEM で観察した結果を Fig. 7.21(a)-(f)に示した。また、製膜した TiO₂ 膜の膜厚を Fig. 7.22 に示した。

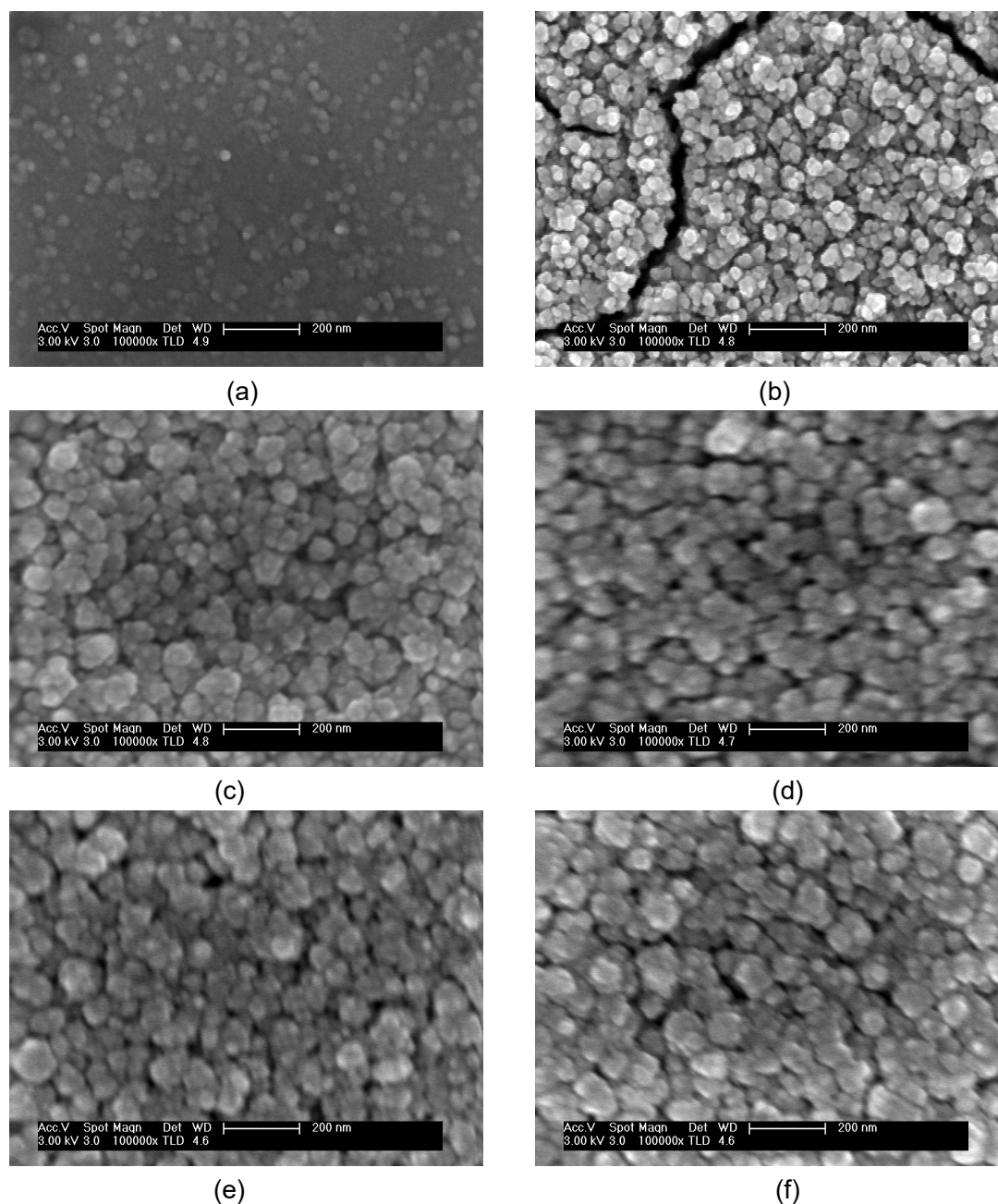


Fig. 7.21 FE-SEM images of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) 9 h, (e) 12 h, (f) 24 h.

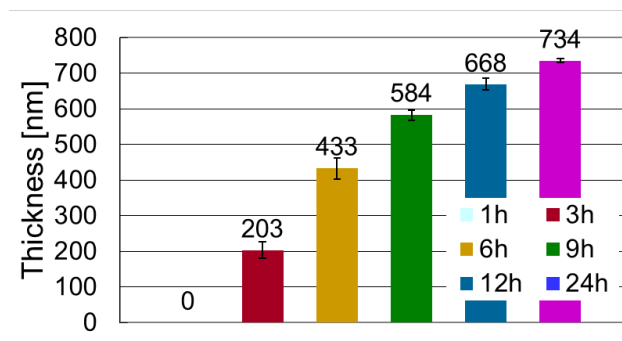


Fig. 7.22. Thickness of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for 1, 3, 6, 9, 12, and 24 h.

Fig. 7.21(a)-(f)より、PDDA/PSS 膜上に製膜した TiO₂ 膜は、析出時間が 3 h を越えると、TiO₂ 膜が生成していた。また、3 h の凹凸構造は小さく、6 h を越えるとほぼ同じ構造であった。

Fig. 7.22 より、析出時間が 1 h で製膜した TiO₂ 膜の膜厚が 0.0 nm、3 h で 202.8 nm、6 h で 433.4 nm、9 h で 583.8 nm、12 h で 667.8 nm、24 h で膜厚が 734.4 nm であり、析出時間の増加に伴って膜厚が増加していた。

次に、析出時間を変えた場合の TiO₂ 膜の表面構造を AFM で分析した。解析した RMS の値を Fig. 7.23 に示した。

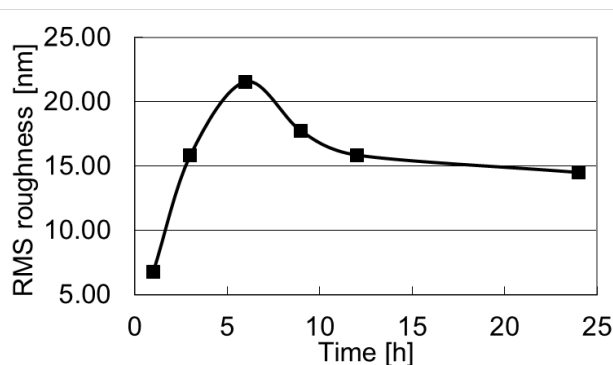


Fig. 7.23. Calculated RMS roughness of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for 1, 3, 6, 9, 12, and 24 h.

Fig. 7.23 より、RMS は析出時間が 1 h で 6.780 nm、3 h で 15.822 nm、6 h で 21.564 nm、9 h で 17.732 nm、12 h で 15.867 nm、24 h で RMS が 14.509 nm であった。3 h と 6 h を比べると 6 h の方がその構造は大きく、6 h 以降は RMS が減少した。析出時間の増加に伴って RMS が減少しているのは核成長が進み、微粒子状の構造の隙間を埋めてしまうからだと考えら

れる。

次に析出時間を変えた場合の TiO₂ 膜の透明性を UV-vis で測定した。その結果を Fig. 7.24 に示した。その結果より、可視光の波長領域である 400-760 nm の範囲での相対透過率は析出時間の増加とともに減少した。析出時間の増加に伴って膜厚が増加しているため、膜内部での吸収や散乱が増加し、透過率が減少したと考えられる。

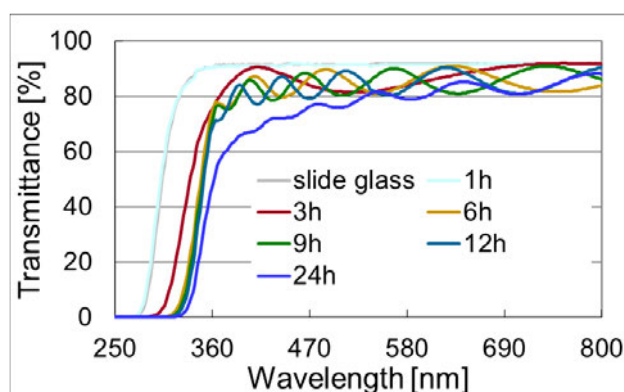


Fig. 7.24. UV-vis transmittance spectra of TiO₂ films deposited on the PDDA/PSS films under the conditions of pH 1.8 at 60 °C for 1, 3, 6, 9, 12, and 24 h.

これらの結果をまとめると析出時間が 3 h を越えると、TiO₂ 膜が基材表面を完全に覆った。析出時間が 6 h で RMS が最大値を示し、析出時間の増加に伴って膜厚が増加し、透過率が減少することが分かった。よって、これらの結果より、最適な析出時間は 6 h であることが分かった。最適化の結果より、透明性・表面粗さの観点より、最適な TiO₂ 膜の LPD 条件は出発溶液の濃度が [TiF₄] = 0.04 M、pH 1.8、析出温度が 60 °C、析出時間 6h であることが明らかになった。

7.4. 密着性・耐溶媒性に優れた超親水膜への応用

前項で最適化した TiO₂ 膜の濡れ性と耐久性を確認した。まず接触角計で測定した際の TiO₂ 膜の水滴写真を Fig. 7.25 に示す。

Fig. 7.25 より、作製した TiO₂ 膜の接触角は < 5 ° であった。水滴は作製した超親水性膜上でぬれ広がっていることが分かり、ほとんど水滴を確認することができなかった。すなわち、高い親水性を示した。製膜した超親水性膜は、密着性の高い微細凹凸構造を有し、その RMS は 21.564 nm あった。Cassie-Baxter の式^[3]より、凹凸面での接触角は

$$\cos \theta^* = (f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2) \quad (7-5)$$

[f_1 :素材 1 の表面積比率、 θ_1 :素材 1 の接触角、 f_2 :素材 2 の表面積比率、 θ_2 :素材 2 の表面積比率、 $f_1 + f_2 = 1$]

であり、親水性の場合、水滴と固体表面との間に水が入り込むため、表面物質と水との複合面と見なすことができ、この複合面において水の割合が増すほど接触角が低下する。よって、超親水性には表面の凹凸構造が非常に重要であるということがわかる。

よって、RMS が大きいほど表面を形成している微粒子間の隙間の深さが大きく、多くの水を含むことのできるために、RMS は 20 nm 以上という大きな RMS を示した製膜した TiO₂ 膜は超親水性を示したと考えられる。また、RMS が増加すれば増加するほど超親水性は増すことが分かっているが、これ以上 RMS を増加させると、透過率が減少してしまうため、本研究で作製した凹凸構造が最適であると考えられる。

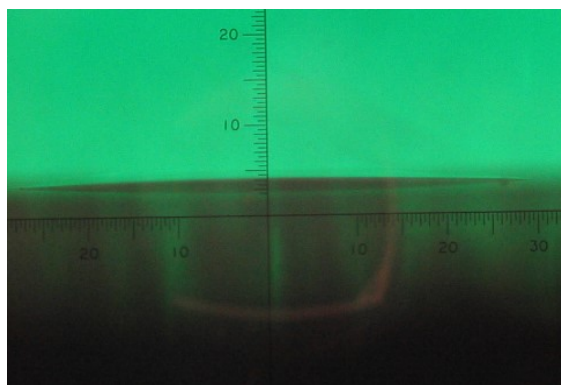
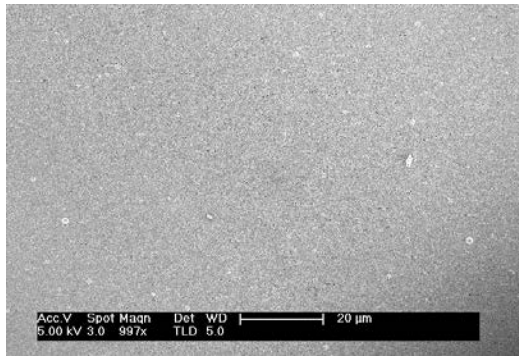
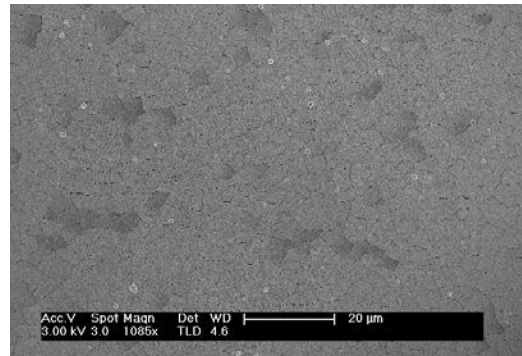


Fig. 7.25. Photograph of water droplet on super-hydrophilic film.

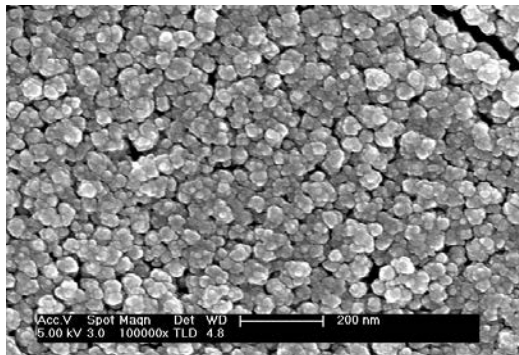
次に、製膜した超親水性膜の密着性試験前後の表面構造を FE-SEM で観察した。その FE-SEM 像を Fig. 7.26(a)-(d)に示した。また、試験は Scotch tape (STT)テストを 10 回繰り返し行ったものである。この結果より、PDDA/PSS 膜上に製膜した超親水性膜は密着性試験を行うと、クラックが増加したが剥離している部分は観察されなかった。また、表面に形成している微細な凹凸構造に変化がなかった。上述の通り、PDDA/PSS 膜の微細凹凸構造によるアンカー効果と負の表面電位によるクーロン力によって TiO₂ 膜の密着性が改善され、STT テストを 10 回繰り返し行っても剥離しない基材との密着性の高い超親水性膜を作製することが可能になった。



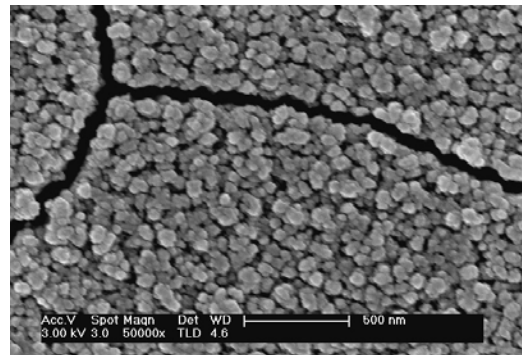
(a) Broad range image before
STT test



(b) Broad range image after
STT test



(c) Before STT test



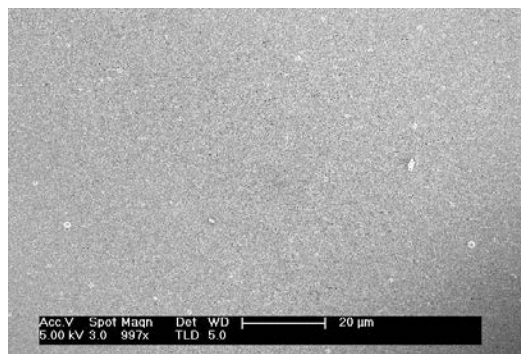
(d) After STT test

Fig. 7.26. FE-SEM images of TiO₂ films deposited before and after STT test.

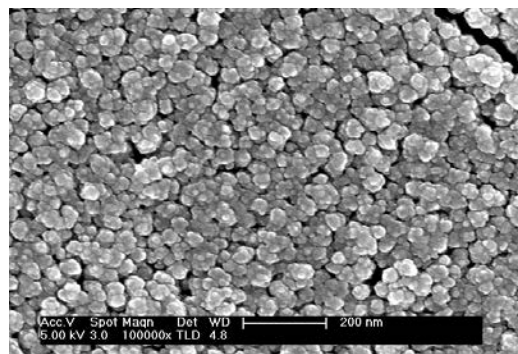
次に、耐熱試験結果について述べる。製膜した超親水性膜の耐熱試験前後の表面構造をFE-SEMで観察した。そのFE-SEM像をFig. 7.27(a)-(f)に示した。また、耐熱試験は200 °Cで1 h 焼成、400 °Cで1 h 焼成することによって行った。

Fig. 7.27より、PDDA/PSS膜上に製膜した超親水性膜は耐熱試験を行うと、クラックが増加した。さらに400 °Cで焼成すると部分的に剥離していた。しかし、表面に形成している微細な凹凸構造に変化がなかった。400 °Cで耐熱試験を行うと剥離してしまった要因について調べるために、交互吸着膜の焼失温度をTG-DTAを用いて測定した。その結果をFig. 7.28に示す。ここで、TGは重量分析つまり交互吸着膜の質量変化（はじめの質量を100%とした）を示し、DTAは示差熱分析つまり焼成時の試料の発熱・吸熱変化を示している。DTAは上に凸のときは発熱反応、下に凸のときは吸熱反応を示す。TGはサンプルの重量変化より計算し、DTAに関してはリファレンスとサンプルとの温度差より算出している。0~250 °C付近のTGの減少は膜中の水分が除去されたことに由来する。また、約500 °C以降でTGが一定になっているが、これはTiO₂膜が焼失されないことに由来する。この結果より、交互吸着膜は250 °C付近から焼失し始め、500 °C付近で完全に焼失することが分かつ

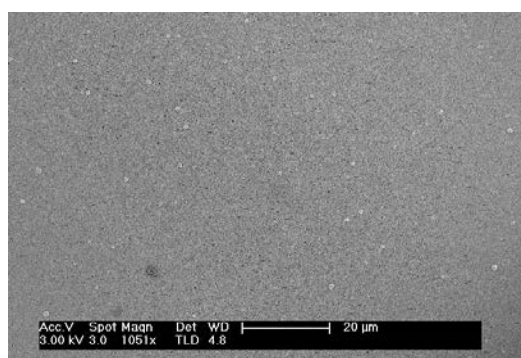
た。400 °C で交互吸着膜の分解が始まっているため、耐熱試験によりバッファー層が一部分解し、その部分が剥離したと考えられる。



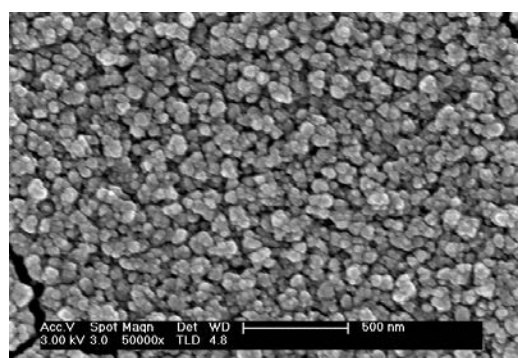
(a) Broad range image before calcination



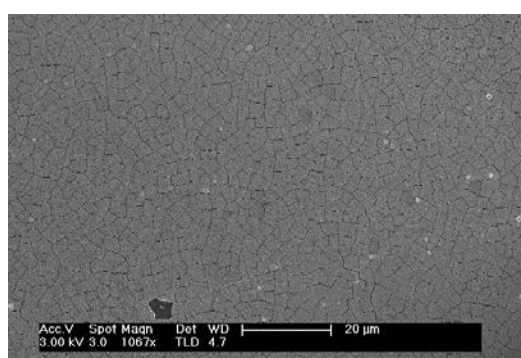
(b) Before calcination



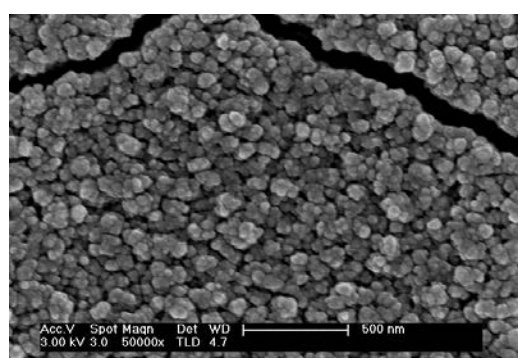
(c) Broad range image after calcination at 200 °C for 1 h



(d) After calcination at 200 °C for 1 h



(e) Broad range images after calcination at 400 °C for 1 h



(f) After calcination at 400 °C for 1 h

Fig. 7.27. FE-SEM images of super-hydrophilic films before and after calcination at 200 °C or 400 °C for 1 h

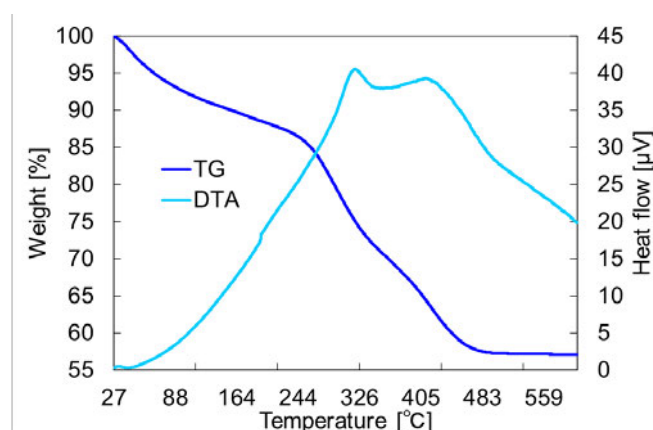
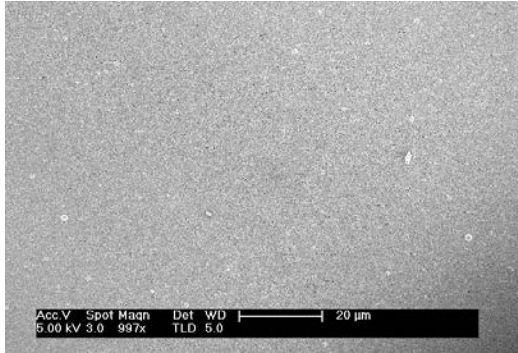


Fig. 7.28. TG-DTA curves of super-hydrophilic films deposited on LbL films.

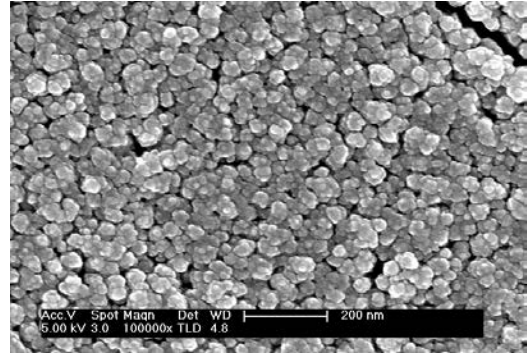
このように PDDA/PSS 膜上に製膜した超親水性膜は、PDDA/PSS 膜に微細な凹凸構造があることおよび酸性下で PDDA/PSS 膜の表面が負に帯電していることより、密着性が向上し、200 °C で焼成しても剥離しないものが作製できることが確認できた。しかし、有機物をバッファー層として用いているため、400 °C の焼成には耐えることができず、剥離してしまった。微細な凹凸構造が維持されていたのは密着性試験と同様、表面を形成している微粒子状の構造が高結晶性のアナターゼ相を有する（共有結合でしっかりと結合している）ためである。耐熱性試験前後の接触角はすべて $<5^{\circ}$ 以下であった。焼成を行うと表面に吸着した不純物が除去されるため接触角が増加しなかったのであろう。

次に製膜した超親水性膜の耐溶媒試験前後の表面構造を FE-SEM で観察した。その FE-SEM 像を Fig. 7.29(a)-(l)に示した。ここで、PDDA/PSS 膜は電解質高分子で構成されているため、酸およびアルカリ水溶液に浸漬した場合、容易に剥離してしまったので、割愛する。

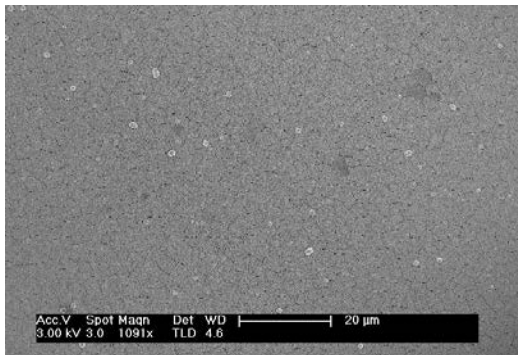
溶媒は大別すると「極性（親水性）」と「無極性（疎水性）」とに区分することができる。極性は誘電率で評価され、極性溶媒は極性物質との組み合わせが良く、無極性溶媒は無極性物質との組み合わせが良いとされる。さらに、極性溶媒はプロトン性極性溶媒と非プロトン性極性溶媒とに分類される。プロトン性とは、プロトン供与性を持つということである。この性質によりプロトン性溶媒は溶媒分子間で水素結合を形成し、水、エタノール、酢酸などが例として挙げられる。非プロトン性極性溶媒とはしてアセトニトリル、アセトンなどが挙げられる。よって、本研究では、無極性溶媒から誘電率が低い (2.4) Toluene、誘電率が高い (7.5) THF を、プロトン性極性溶媒の中から誘電率が高い (80) 水、誘電率が低い (24) ethanol、更に誘電率が低い (18) n-Butanol、非プロトン性極性溶媒の中から Acetone (誘電率 : 21) を選定した。



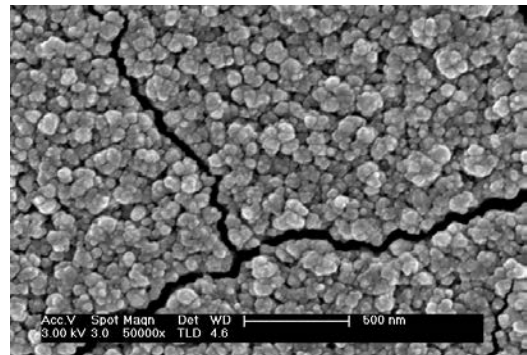
(a) Broad range images before immersing



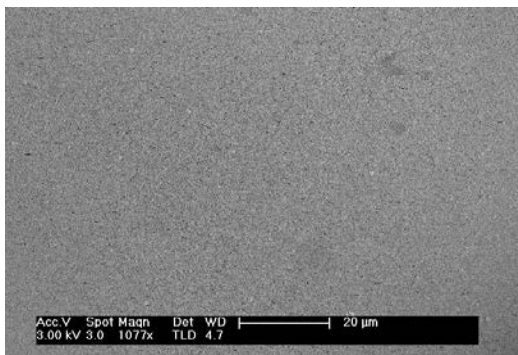
(b) Before immersing



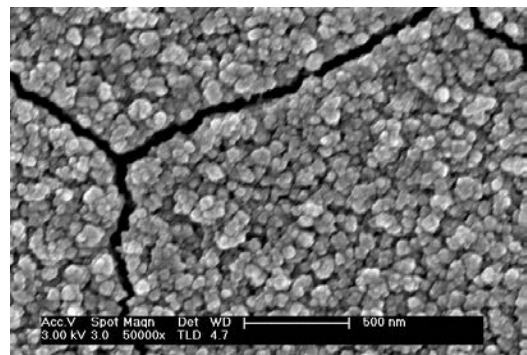
(c) Broad range images after immersing into butanol for 1 h



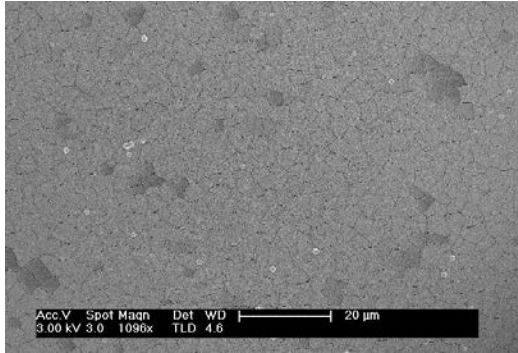
(d) After immersing into butanol for 1 h



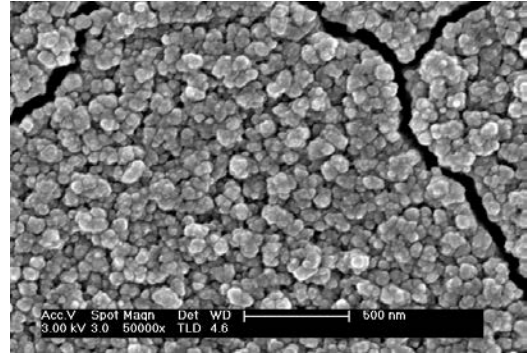
(e) Broad range images after immersing into ethanol for 1 h



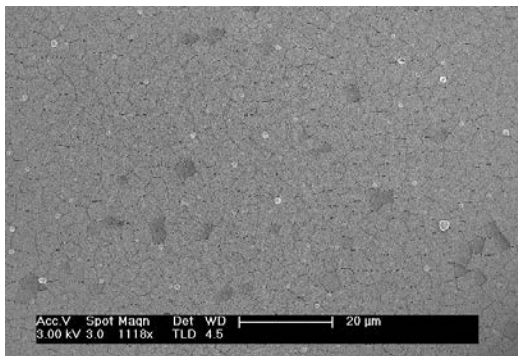
(f) After immersing into ethanol for 1 h



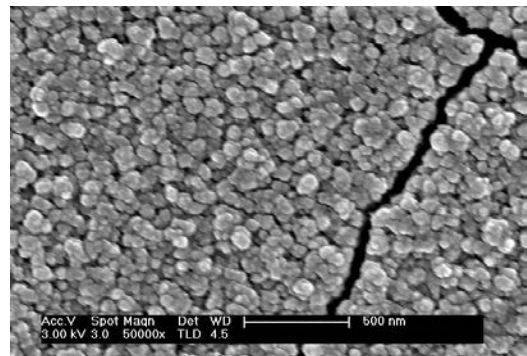
(g) Broad range images after immersing into acetone for 1



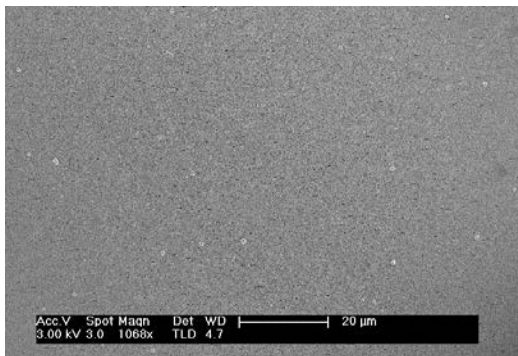
(h) After immersing into acetone for 1 h



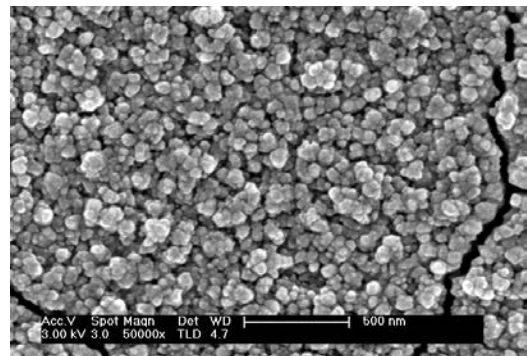
(i) Broad range images after immersing into THF for 1 h



(j) After immersing into THF for 1 h



(k) Broad range images after immersing into Toluene for 1



(l) After immersing into Toluene for 1 h

Fig. 7.29. FE-SEM images of super-hydrophilic films before and after immersion in various solvents.

Fig. 7.29(a)-(l)より、製膜した超親水性膜は耐溶媒性試験を行うと、クラックが増加したが剥離している部分は観察されなかった。アセトンと THF がもっともクラックが増加し、エタノールとブタノール、トルエンについてはクラックの増加が少なかった。また、表面に形成している微細な凹凸構造に変化がなかった。非プロトン性極性溶媒である THF とアセトンが他の溶媒に比べてクラックが多かった要因として、ともに電解質高分子のような極性高分子に対して優れた溶解性を持つことが考えられる。バッファー層である LbL 膜に対して非プロトン性極性溶媒が浸透・膨潤することで部分的に剥離が生じ、クラックが増加したのだと考えられる。微細な凹凸構造が維持されていた要因については、TiO₂ がフッ酸・熱濃硫酸、溶融アルカリ塩の酸にしか溶けない（化学的に安定である）ことが挙げられる。

ここで、耐溶媒試験前後の接触角はすべて<5°以下であることが分かった。溶媒に浸漬することで表面の有機物が洗い流されたからであろう。しかし、沸点の高いトルエンおよびブタノールについては部分的に超親水性が失われていた。これは、蒸発しきれず、表面に疎水性の溶媒であるトルエンおよびブタノールが残存してしまったためであると考えられる。これらの結果より、作製した PDDA/PSS 膜上に製膜した超親水性膜は酸・アルカリ水溶液を除いて、耐溶媒性が高いことが分かった。

また、この膜は表面を撥水処理し、TiO₂ の光触媒活性を用いて紫外線で部分的に撥水剤を分解することで撥水・親水のパターンニング膜を作製することもできる (Fig. 7.30)。

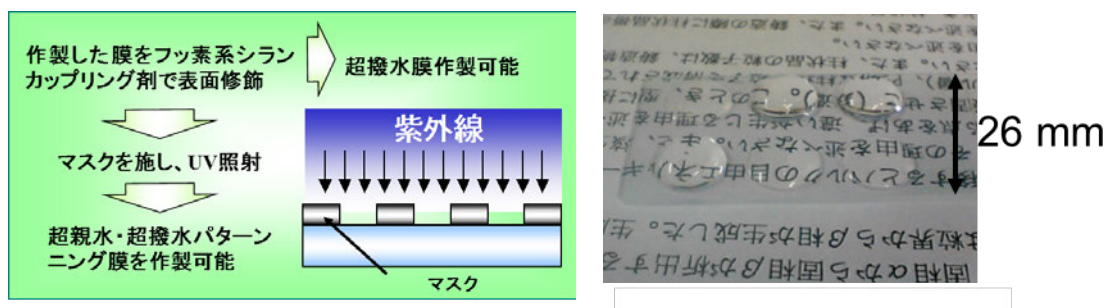


Fig. 7.30. Preparation and photograph of superhydrophilic and hydrophobic coating film.

7.5. まとめ

LbL 法および LPD 法を組み合わせることにより、密着性の高い微細凹凸構造を有する TiO₂ 膜を作製することに成功した。また、表面にナノオーダーの微細な凹凸構造を有する材料及び接触角が低く、酸性下で負の表面電荷を示す材料をバッファー層として使用することで密着性の高い TiO₂ 膜を作製することができることが明らかになった。このように密

着性の高い TiO_2 膜が、製造コストが低く、簡便・低環境負荷であり、ナノオーダー制御が期待される自己組織化法（ウェットプロセス）を組み合わせることにより実現できたことは非常に興味深い。また、バッファー層として用いた PDDA/PSS 膜は相対透過率 100 % という優れた特性を有し、基材の意匠性を損なわない透明な TiO_2 膜を作製するのに適している。

また、LPD 法の析出温度の最適値は $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 TiF_4 溶液の pH の最適値は 1.8、析出時間は 6 h が最も高い透明性・密着性・RMS を示したことが分かった。また、化学溶液析出法で作製した TiO_2 膜は低温作製であるのにもかかわらず c 軸に配向した高結晶性のアナターゼ相を有するため、膜自体の強度も高く、また光触媒反応を用いた有機物除去などの高付加価値な特性を付与することができる。

作製した TiO_2 膜は密着性試験・耐熱試験・耐溶媒試験など、実用的に重要な耐久試験に対して優れた性能を示し、本研究の成果は、自己組織化法の複合化によって個々の作製法からでは予測・説明できない飛躍的な結果を提供し、LPD 法を実用的に利用可能な製膜技術として位置づけることができるであろう。

次章では本研究のまとめについて述べる。

参考文献

- [1] H. Notsu, W. Kubo, I. Shitanda, T. Tatsuma, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1523.
- [2] W. Kubo, T. Tatsuma, *Applied Surface Science* 243 (2005) 125.
- [3] J. Yu, X. Zhao, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 671.
- [4] T. Young, *Trans. Roy. Soc.* 95 (1805) 84.
- [5] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988.
- [6] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546.
- [7] G. Zhang, N. Fu, H. Zhang, J. Wang, X. Hou, B. Yang, J. Shen, Y. Li, L. Jiang, *Langmuir* 19 (2003) 2434.
- [8] E. Martinez, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, M. Riehle, *Nano Lett.* 5[10] (2005) 2097.
- [9] J. T. Han, X. Xu, K. Cho, *Langmuir* 21 (2005) 6662.
- [10] Y. Miyauchi, B. Ding, S. Shiratori, *Nanotechnology* 17 (2006) 5151.
- [11] Y. H. Wanga, M. R. Moitreyee, R. Kumara, S. Y. Wua, J. L. Xiea, P. Yewa, B. Subramaniana, L. Shenb, K. Y. Zeng, *Thin Solid Films* 462–463 (2004) 227.
- [12] M. Garza, J. Liu, N. P. Magtoto, J. A. Kelber, *Appl. Surf. Sci.* 222 (2004) 253.
- [13] C. Wang, J. Lei, C. Bjelkevig, S. Rudenja, N. Magtoto, J. Kelber, *Thin Solid Films* 445 (2003) 72.
- [14] T. Zeng, R. Claus, Y. Liu, F. Zhang, W. Wei, K. L. Cooper, *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 171 (2000).
- [15] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 137 (1998) 253-266.
- [16] A. Baba, F. Kaneko, R. C. Advincula, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 173 (2000) 39–49.
- [17] C. Gao, S. Leporatti, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7144-7149.
- [18] Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. *Langmuir* 16 (2000) 1249–1255.
- [19] Fujita, S.; Shiratori, S. *Nanotechnology* 16 (2005) 1821–1827.
- [20] 北原文雄, 『ゼータ電位 : 微粒子界面の物理化学』, サイエンティスト社, 1995.
- [21] H. Pizem, C. N. Sukenik, U. Sampathkumaran, A. K. McIlwain, M. R. De Guire, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2476.

第 8 章 結論

本研究では、交互吸着法（LbL 法）を用いて作製した新規自己組織化膜が LbL 膜中のアミノ基と金属イオンが配位した高分子金属錯体膜であることを見出し、層状成長領域（9 bilayers 以上）でその配位結合生成に伴う反応誘起型相分離によって多孔質化することを示唆した。基材との密着性に優れた緻密な又は多孔質な高分子金属錯体膜が得られるため、この特徴を生かして各デバイスにあった構造を選定して応用検討した。高分子金属錯体の反応性を利用して、ガスセンサや防汚コーティングを高機能化した。さらに、化学溶液析出法（LPD 法）で得られた高結晶性の TiO_2 膜を多孔質化する技術や密着性を改善する下地層に利用することで、色素増感太陽電池（DSSCs）の変換効率の向上や密着性・透明性に優れた超親水・撥水膜の作製ができることも示した。詳細を下記に示す。

LbL 法については従来から多数の研究がなされてきたが、製膜時の高分子電解質溶液が高アルカリ性である場合について、これまでしっかりと調査されていなかった。そこで、本研究ではその領域に着目した。そして、その領域で交互吸着膜が特異的に厚膜化し、その条件で作製した LbL 膜（未解離のアミノ基を多数有する）のみが特定の金属イオン水溶液に浸漬すると多孔質化することを見出した。使用する電解質高分子の分子量が高く、かつアミノ基と配位結合する金属イオンに浸漬した場合のみ多孔質化することが明らかになり、この現象がアミノ基と金属イオンの配位結合形成に伴う反応誘起型相分離で生じていることが示唆された。その金属イオンの種類と濃度を変えることによって細孔径をナノオーダー（54 nm）からマイクロオーダー（1.02 μm ）まで変化させることができ、従来の pH を用いた多孔質化法よりも幅広い範囲で細孔径を制御できる。これまでに金属イオンを用いた多孔質化の報告例はなく、さらに反応性に富む金属イオンを担持した膜（高分子金属錯体膜）は反応点や吸着サイトとして活用できるため、センサや触媒担持膜に応用することを試みた。

まず、この銀イオンが配位結合された LbL 膜を QCM ガス検出器の感応膜として用いた。その結果、メチルメルカプタンに対して優れた感度（検出下限：20 ppb 以下）と選択性を示すことが明らかになった。この検出器は当研究室にてこれまで検討していた QCM ガスセンサよりも外乱（湿度）の影響が小さく、再現性も良好であった。アミン類や芳香族化合物などのその他の悪臭（ NH_3 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 C_7H_8 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）に対しては応答を示さないことから、火山噴火予測、食品検査、生活環境分析および医療診断などの幅広い分野で使用できる技術である。さらに、メチルメルカプタンの吸着が配位子交換反応によって生じていることが示唆され、金属イオンを配位結合で保持していることを補完する結果も得られた。

次に、触媒担持膜として応用可能か検討した。そして、銀イオンと潤滑液中の Si-H 基の酸化還元反応を利用することによって LbL 膜表面近傍で潤滑液及び LbL 膜中のアミノ基を反応させ、ゲル状の潤滑液を表面に固定化させることに成功した。このゲル状の潤滑液を LbL 膜上に固定化した防汚膜 (SLIC 膜) は優れた滑液性能を示すと同時に化学的・物理的・熱的な耐久試験後でもその滑液性能を維持することが明らかになった。SLIC 膜は熱水、エタノール、ヘキサデカン、オレイン酸などの様々な低表面張力液体に対して低い転落角を示した。しかし、水に対する滑液性能については SLIPS と同等のレベルまで改善する必要がある。この技術は耐久性や耐薬品性が求められる工業的な応用分野 (車載、医療等) にも使用できると考えられる。さらに、触媒的機能を有する高分子金属錯体膜を固定化する技術に LbL 膜が使用できることを示し、LbL 法の応用範囲が広がった。この応用検討でも金属イオンを配位結合で保持していることを補完する結果が得られた。

さらに、新たに発見した多孔質 LbL 膜を鋳型として用いて LPD 法で作製した TiO_2 膜を多孔質化し、色素増感太陽電池 (DSSCs) の光電極として応用した。表面にも細孔を多数持つ多孔質 LbL 膜を鋳型として用いた多孔質 TiO_2 膜は、高い表面積を持ち、 TiO_2 同士がしっかりと接合がしているため、DSSCs の光電極に使用すると色素吸着量の増加に伴って順方向に流れる電流が増加し、表面の細孔により電解質溶液の拡散も促進され、変換効率が従来の多孔質 TiO_2 膜よりも向上した。本研究で作製した DSSCs は膜厚 $1\mu\text{m}$ あたりの変換効率は世界トップレベルだった。この応用検討でも PAH 中のアミノ基と金属イオンが配位結合していることを補完する結果が得られた。

最後に、LbL 法で作製した高透明性の膜を下地層として用いることで LPD 法の密着性を改善できた。そして、表面にナノオーダーの微細な凹凸構造を有する材料および水に対する接触角が低く、酸性下で負の表面電荷を示す材料を下地層として使用することで密着性の高い TiO_2 膜を作製することができることが明らかになった。また、化学溶液析出法の析出条件および溶液組成を変化させることにより、微細凹凸構造の制御を行い、透明性に優れた高結晶性の微細な凹凸構造を形成できることも示した。アナターゼ型 TiO_2 は光触媒活性を有しているため、光触媒反応を用いた有機物除去などの高付加価値な特性を付与することができる。さらに、作製した TiO_2 膜は密着性試験・耐熱試験・耐溶媒試験など、実用的に重要な耐久試験に対して優れた性能と高い透明性を有しており、工業的に利用価値の高い材料になる可能性を秘めている。

本研究の成果は、LbL 法を用いて細孔径を制御可能な反応性に富んだ高分子金属錯体膜を作製できることを新たに見出し、LbL 技術の新たな展開に貢献できる可能性が高い。特に高分子金属錯体は様々な合成反応において優れた触媒的機能を示すことが知られており、化合物の効率的な生産に寄与できる触媒担持膜として利用できることはもちろんのこと、様々な基材に製膜することで化合物を吸着・分解するフィルタや膜表面に機能性のある化合物を固定化する下地層、導電性などの電気特性を有する薄膜として利用することもでき

る (Fig. 8.1)。また、多孔質化によって高表面積化することもでき、その機能を更に向上できる。さらに、本研究で得られたセンサ・防汚膜・太陽電池に関する知見・技術は、これらのデバイスの更なる高機能化に貢献できるであろう。

薄膜作製法として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、技術革新が必要となっている。そのような中、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。交互吸着法などの自己組織化法の発展はコーティング膜作製法の技術革新につながり、自己組織化法を実用的に利用可能な製膜技術として位置づけることができるであろう。

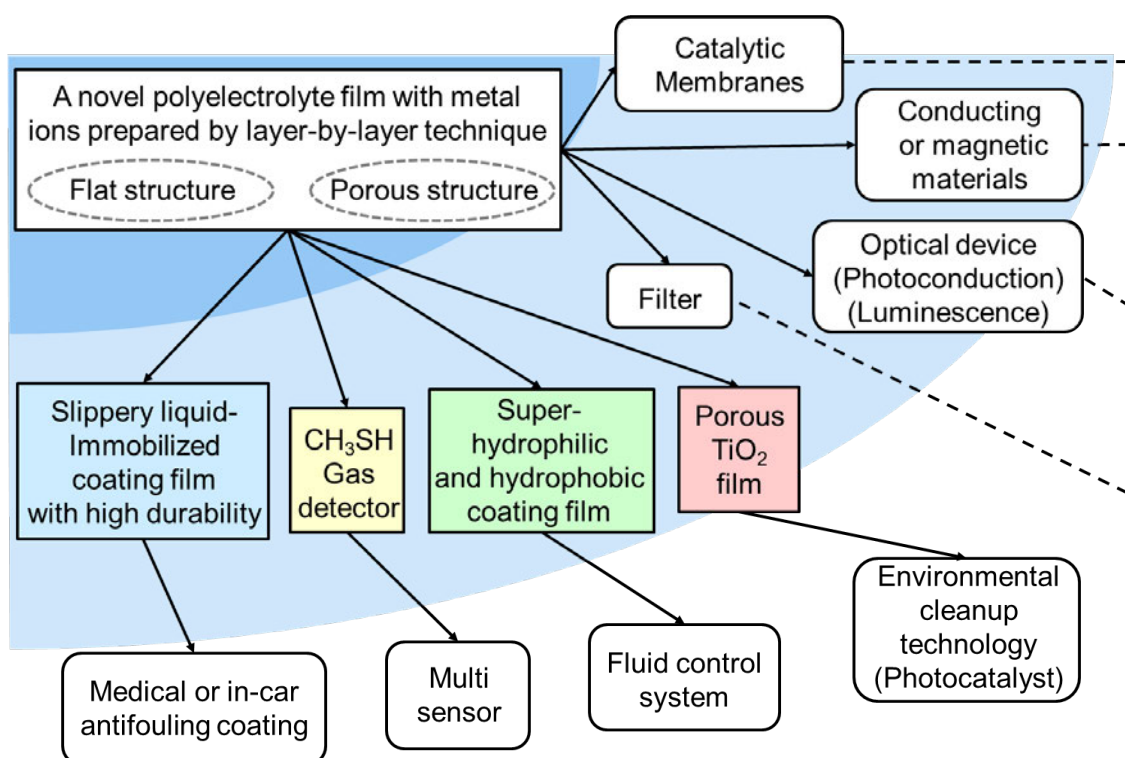


Fig. 8.1. Future prospects of the functional materials prepared in this study.

本研究にかかわる論文及び発表

< 中心的な役割を果たしたもの >

1. 学術雑誌に発表した論文(査読あり)

- 1) Tsuge, Y., Inokuchi, K., Onozuka, K., Shingo, O., Sugi, S., Yoshikawa, M. and Shiratori, S., “Fabrication of porous TiO₂ films using a spongy replica prepared by layer-by-layer self-assembly method: Application to dye-sensitized solar cells”, *Thin Solid films* Vol.499, pp. 396-401, (2006).
- 2) Tsuge, Y., Inokuchi, K., Onozuka, K. and Shiratori, S., “Fabrication of fibrous films with rugate structure prepared by layer-by-layer self-assembly method: Application to photoelectrode of dye-sensitized solar cell”, *Colloids and Surfaces A* Vol.284/285, pp. 542-547, (2006).
- 3) Tsuge, Y., Kim, J., Sone, Y., Kuwaki, O. and Shiratori, S., “Fabrication of transparent TiO₂ film with high adhesion by using self-assembly methods: Application to super-hydrophilic film”, *Thin Solid films* Vol.516, pp. 2463-2468, (2008).
- 4) Tsuge, Y., Moriya, T. and Shiratori, S., “Porous Transition of Polyelectrolyte Film through Reaction-Induced Phase Separation Caused by Interaction with Specific Metal Ions”, *Langmuir* Vol.32, pp. 7219–7227, (2016).
- 5) Tsuge, Y., Moriyama, Y., Tokura, Y. and Shiratori, S., “Silver Ion Polyelectrolyte Container as a Sensitive Quartz Crystal Microbalance Gas Detector”, *Analytical Chemistry* Vol.88, pp. 10744-10750, (2016).
- 6) Tsuge, Y., Moriya, T., Moriyama, Y., Tokura, Y. and Shiratori, S., “Slippery Liquid-Immobilized Coating Films Using in Situ Oxidation–Reduction Reactions of Metal Ions in Polyelectrolyte Films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol.9, pp. 15122–15129, (2017).

2. 国際会議における発表(査読あり、ポスター及び口頭発表)

- 1) Tsuge Y.*, Inokuchi K., Onozuka K., Shingo O., Sugi S., Yoshikawa M. and Shiratori S., “Fabrication of porous TiO₂ films using a spongy type replica prepared by layer-by-layer self-assembly method: Application to dye-sensitized solar cells”, 6th Int. Conf. Nano-Mol. Electron (Kobe, Japan, 2004), PB-39.
- 2) Tsuge Y.*, Inokuchi K., Onozuka K. and Shiratori S., “Fabrication of fibrous films with spiky structure prepared by layer-by-layer self-assembly method: Application to photoelectrode of dye-sensitized solar cell”, 11th Int. Conf. Organized Molecular films (Sapporo, Japan, 2005), PT10-2.

- 3) Tsuge Y.*, Kim J., Sone Y., Kuwaki O. and Shiratori S., “Fabrication of transparent and super-hydrophilic film with high adhesion at low temperature by using self-assembly methods”, 7th Int. Conf. Nano-Mol. Electron (Kobe, Japan, 2006), PSI-10.
- 4) Tsuge, Y.* and Shiratori, S., “Porous materials consisting of metal ion and polyelectrolyte complex for gas sensor application”, ACS National meeting (San Diego, U.S.A., 2016), PMSE 532.
- 5) Tsuge, Y.* and Shiratori, S., “Structural control of self-assembled porous polyelectrolyte films by interaction with specific metal ions”, ACS National meeting (San Diego, U.S.A., 2016), COLL 642.

3. 国内学会・シンポジウム等における発表(口頭発表)

- 1) Tsuge Y., Naka T., Sone Y. and Shiratori S., “Fabrication of porous TiO₂ films using by wet process: Application to dye-sensitized solar cells”, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 2006, 23p-N-3.
- 2) Tsuge Y., and Shiratori S., “Fabrication of transparent and super-hydrophilic film at low temperature by using self-assembly methods”, 第 67 回応用物理学学会学術講演会, 2006, 29p-ZC-6.
- 3) Tsuge Y., and Shiratori S., “Control of the surface structure with nanoasperity by using self-assembly methods: Application to super-hydrophilic and super-hydrophobic films”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 2007, 28a-SQ-8.
- 4) Tsuge, Y.*, Tokura, Y. and Shiratori, S., “Application of porous layer-by-layer films with acetate ion to QCM gas sensors”, 第 76 回応用物理学学会学術講演会, 2015, 13a-4F-2.
- 5) Tsuge, Y.*, Moriya, T. and Shiratori, S., “Slippery liquid-immobilized film with high thermal and chemical stability”, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016, D2-O20-001.

<その他>

1. 学術雑誌に発表した論文(査読あり)
 - 1) Onozuka K., Ding B., Tsuge Y., Naka T., Yamazaki M., Sugi S., Ohno S., Yoshikawa M. and Shiratori S., “Electrospinning processed nanofibrous TiO₂ membranes for photovoltaic applications”, Nanotechnology Vol.17, pp. 1026-1031, (2006).
 - 2) Inui C., Kura H., Sato T., Tsuge Y., Shiratori S., Okita H., Tagaya A. and Koike Y., “Preparation of nanocomposite for optical application using ZnTe nanoparticles and a zero-birefringence polymer”, J. Mater. Sci. Vol.42, pp. 8144-8149, (2007).
 - 3) Inui C., Tsuge Y., Kura H., Fujihara S., Shiratori S. and Sato T., “Preparation of one-dimensional photonic crystals by sol-gel process for magneto optical materials”, Thin Solid films Vol.516, pp. 2454-2459, (2008).
 - 4) Manabe, K., Matsubayashi, T., Tenjimbayashi, M., Moriya, T., Tsuge, Y., Kyung, K.-H. and

Shiratori, S., “Controllable Broadband Optical Transparency and Wettability Switching of Temperature-Activated Solid/Liquid-Infused Nanofibrous Membranes”, ACS Nano Vol.10, pp. 9387–9396, (2016).

2. 国際会議における発表 (査読あり)

1) Inui, C., Tsuge Y., Kura, H., Fujihara, S., Shiratori, S. and Sato, T., “Preparation of one-dimensional photonic crystals by sol-gel process for magneto optical materials”, 7th Int. Conf. Nano-Mol. Electron (Kobe, Japan, 2006), PSII-5.

2) Kuwaki, O., Tsuge, Y. and Shiratori, S., “Surface properties of TiO₂ superhydrophilic films for biomedical applications”, 7th Int. Conf. Nano-Mol. Electron (Kobe, Japan, 2006), PSII-10.

3. 国内学会・シンポジウム等における発表

1) Naka T., Tsuge Y., Kokubo H. and Shiratori, S., ”化学溶液析出法を用いた色素増感太陽電池の低温作製”, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 2006, 23p-N-4.

2) Sone, Y., Tsuge, Y., Ogawa, T., Shiratori, S., “透明超撥水薄膜の作製、及びその耐久性の検討”, 第 67 回応用物理学学会学術講演会, 2006, 29p-ZC-6.

3) Inui, C., Kura, H., Sato, T., Okita, H., Tagaya, A., Koike, Y., Tsuge, Y. and Shiratori, S., “表面修飾 ZnTe ナノ粒子を用いたポリマー系ナノコンポジットの作製”, 第 18 年度日本材料科学会講演大会, 2006, 56.

< 賞罰 >

1) 受賞(2005年): 第6回物理情報工学科優秀プレゼンター賞

2) 受賞(2005年): 第6回物理情報工学科主任賞

3) 受賞(2006年): Inui, C., Tsuge, Y., Kura, H., Fujihara, S., Shiratori, S. and Sato, T., “Preparation of one-dimensional photonic crystals by sol-gel process for magneto optical materials”, ICNME2006 Outstanding Poster Presentation Award.

4) 受賞(2016年): Tsuge, Y.*, Moriya, T. and Shiratori, S., “Slippery liquid-immobilized film with high thermal and chemical stability”, 第26回日本MRS年次大会 奨励賞.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、5年と3か月間を通じて熱心にご指導くださいました総合デザイン工学専攻 マテリアルデザイン科学専修教授白鳥世明先生に感謝・御礼申し上げます。また、今後の御活躍と、研究におけるご発展を心よりお祈り申し上げます。

同専攻教授佐藤徹哉先生、今井宏明先生、栄長泰明先生、並びに、開放環境科学専攻 環境エネルギー科学専修教授朝倉浩一先生には副査としてご助言を戴くとともに本論文の細部にわたりご指導を戴きました。ここに深謝の意を表します。

実験装置を快く貸して頂いた、また質問等に快く答えてくださった今井研究室ならびに藤原研究室、木村研究室、佐藤研究室の学生の皆様に深く感謝します。また、中央試験所において各種装置の使用法及びその応用を丁寧にご指導していただいた三谷智明様、加藤祐一様に感謝いたします。

白鳥研究室において研究の手法・姿勢などをご指導いただいた金鎮浩先輩、藤田志朗先輩、丁彬先輩、菊地正志先輩、竹中忍先輩、猪口耕平先輩、小野塚克弘先輩、宮崎靖夫先輩、萩原裕樹先輩、旭慎太郎先輩など多くの先輩方に厚く御礼申し上げます。

研究においてさまざまな助言をいただき、そして共に学び、研究を重ねてきた同期の伊藤司君、早川正芳君、中川高志君、曾根雄司君、鶴直人君、中峻之君に心より感謝いたします。

また、共に研究を行い、多くの成果を残してくれた共同研究先である佐藤研究室の乾智絵さん、ならびに当研究室の守谷赳夫君、森山友加里さん、都倉勇貴君、桑木織葉さんにも感謝いたします。

そして、検討会などで議論を行ってきた、真部研吾君、阿部純一郎君、朴駿容君、深田健太君、天神林瑞樹君、竹中一生君、松林毅君、土屋弘貴君、中島太一君、川瀬滉貴君、戸賀沢稜君、吉川亮平君、高橋圭佑君、小峰正嗣君、山崎拓君、中村千晶君、小林勇太君、李嘉図君、小川将君、小久保洋君、金畑正喜君、古池潤君、小林晋平君、多くの後輩に感謝の気持ちを送りたいと思います。

研究室の諸事に対するご指導や、研究生活において様々なアドバイスを頂いた(株)SNTの堀田芳生氏、藤本幸司氏、慶奎弘氏に深く感謝します。

最後に、私を支えてくれた友人達や、この研究を行うにあたり、生活面で支えてくれた両親（正司、道子）、妻（悦子）、子供たち（瑛仁、智心、裕文）、妻の両親（宮坂敦彦、芙美子）に心より感謝の意を表します。

本研究の一部は 2015-2017 年度 KLL 後期博士課程研究助成金により遂行することができました。