

博士論文審査報告書

論文題目

Electron Microscopic Observations of the Outermost Surfaces of Mesoporous Silica Thin Films and Fabrication of the Ultrathin Films

シリカメソ多孔体薄膜の
電子顕微鏡による表面観察と超薄膜化

申請者

Maho	KOBAYASHI
小林	真帆

応用化学専攻 無機合成化学研究

2017年10月

メソポーラスシリカ薄膜は、均一かつ規則配列したメソ孔、高表面積、透明性などの特徴を有する。このような特徴やシリカ組成を活かし、メソポーラスシリカ薄膜は、低屈折率材料、機能物質包接ホスト材料など種々の応用が期待されている。しかしながら、メソポーラスシリカ薄膜に関する従来研究の多くが薄膜全体の細孔や骨格に着目したもので、最外表面に着目した研究は極めて少ない。ホスト材料として、メソ孔にゲスト種を導入する上で、薄膜最外表面からのゲスト種のアクセス性確保は必須である。また、メソ孔由来の均一な開口部が数ナノ～十数ナノメートル程度の周期で規則的に配列した最外表面は、例えば高集積化 2 次元ナノパターンのための鋳型兼基材としても理想的である。しかし一般的なメソポーラスシリカ薄膜の作製手法である溶媒揮発法によって得られる薄膜表面について、表面の詳細な情報（最外表面における開いたメソ孔の有無や程度、均一性など）が全く不明であった。従って、メソポーラスシリカ薄膜の有効利用に向けて、メソポーラスシリカ薄膜表面に着目した本研究は非常に重要である。

本論文では、メソポーラスシリカ薄膜の最外表面の状態を明確にし、メソポーラスシリカ薄膜表面近傍のメソ孔の有効利用、及び超薄膜化のための最適エッチング手法に関する成果をまとめている。

第 1 章では、メソポーラスシリカ薄膜表面に関する従来研究を総括し、本論文の意義と目的を明らかにしている。メソポーラスシリカ薄膜の作製手法、メソ構造や組成に由来する特徴、応用可能性について述べ、薄膜最外表面に関わる研究の材料開発上の意義、本論文の課題と目的を明確にしている。

第 2 章では、入射電子の到達エネルギーを極めて低く（例えば 80 eV）制御する減速法を適用した高分解能走査型電子顕微鏡（HR-SEM）により、メソポーラスシリカ薄膜の最外表面を正確に観察した結果をまとめている。溶媒揮発法で作製されたメソポーラスシリカ薄膜表面には薄いシリカ層が存在し、エッチング処理により徐々に表面シリカ層が除去され、表面にメソ孔の開口部が形成されることを明らかにしている。電子線の侵入深さから得られる像の解釈を議論し、得られた像の妥当性を示している。更に、原子間力顕微鏡を用いた表面観察の結果と合わせて、作製段階（エッチング処理前）の薄膜表面の状態を明らかにしている。本成果は、メソポーラスシリカ薄膜の表面を深く理解する上での重要な知見を提示したものであり、メソポーラスシリカ薄膜の応用研究にも貢献するもので重要な知見である。また慎重な取り扱いを要するナノ構造体観察手法開発の観点からも高く評価できる。

第 3 章では、メソポーラスシリカ超薄膜の新規作製手法として、薄膜表面にエッチング溶液の液滴を形成し静置することで、メソ構造を保持しつつ、膜厚方向に均一に、シングルナノメートルスケールでトップダウン的に膜厚を制御するという独自の手法（“Drop casting method”）を新規に提案している。本手法により、

従来手法では作製困難な膜厚約 15 nm の 3 次元メソポーラスシリカ超薄膜の作製に成功している。薄膜をエッチング溶液に浸漬させる従来法と比較し、メソ構造の保持や表面の平滑性の観点から本法の優位性を示している。更に、本手法は、エッチング溶液の薄膜表面に対する高い界面張力が必須条件であると考察している。本手法で作製したメソポーラスシリカ超薄膜のメソ孔内に CoPt ナノ粒子を電析させ、CoPt/メソポーラスシリカ超薄膜から成るドットナノパターン作製の結果から、高集積ナノパターンとしての利用可能性を示しており、価値ある成果と評価できる。

第 4 章では、第 3 章で確立した Drop casting method を用いたエッチング処理後の 3 次元メソポーラスシリカ薄膜表面上の開いたメソ孔がアクセス可能であることを、薄膜表面からの銅の析出により明らかにしている。これは、表面周期性を有する宿主材料や分離膜等への応用展開につながる重要な成果である。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括し、メソポーラスシリカ薄膜の表面に関する構造や観察手法、超薄膜化、およびその潜在的利用可能性がまとめられ、今後の展望について述べている。

以上、申請者は、メソポーラスシリカ薄膜の表面に着目し、その真の描像を明らかにした上で、有効利用に向けた超薄膜化の独自手法を確立し、更に、その利用可能性について明らかにしている。これらの研究成果は、ナノ構造体薄膜表面の精密な取り扱いを可能にする重要な知見を提供するもので、メソポーラスシリカ薄膜研究のみならずメソ構造体関連分野に大きく貢献する成果と評価できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2017 年 9 月

審査員

（主査） 早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 黒田 一幸

早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 菅原 義之

早稲田大学教授 博士（工学）早稲田大学 本間 敬之

早稲田大学教授(任期付) 工学博士（早稲田大学） 和田 宏明

早稲田大学教授 博士（工学）早稲田大学 下嶋 敦