

称号及び氏名 博士（工学） 山口 奈緒子

学位授与の日付 2007年3月23日

論文名 「温水処理を伴うゾル - ゲル法によるナノ結晶が析出した  
アルミナベース酸化物薄膜の作製と応用」

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘

副査 藤村 紀文

副査 中平 敦

## 論文要旨

自然界において、ナノメートルオーダー、マイクロメートルオーダーの特徴的な微細構造が、物質の表面に様々な優れた特性を付与している。このような微細構造は人工的に模倣され、超撥水や超親水、構造色、反射防止（anti reflective: AR）など様々な機能発現を通して物質の表面改質に応用されている。

微細構造の応用には、その構造制御は不可欠であり、特に微細構造のサイズや精度は応用分野によって要求が異なる。例えば、透明性が要求される光学分野では可視光の波長以下のサイズであることが必須である。さらに、微細構造技術を実用化する際には、大面積や曲面にも適応できることが求められる。

ゾル - ゲル法によるコーティングは、物質の表面改質に有効な方法の一つであり、大面積や曲面にも適用することができる。ゾル - ゲル法はまた、液相での反応を用いるので均質性の高い薄膜の作製に広く用いられている。

このゾル - ゲル法を用いて多孔質アルミナ薄膜を作製し、これを温水に浸漬すると表面に擬ペーライトの微結晶が析出し、数十 nm の微細な凹凸をもつ花弁状組織が形成する。花弁状組織が生成した薄膜は凹凸形状の効果によって、表面の濡れ性の制御が可能となり、超撥水・超親水膜に応用されている。また、花弁状組織の凹凸構造は可視光の波長よりも十分に小さいため散乱は起こらず、花弁状薄膜は透明である。

本研究では、ゾル - ゲル法を用いてアルミナをベースとする様々な酸化物薄膜を作製し、これを温水処理することによってナノ微結晶を析出させ、薄膜に優れた特性を付与することを試みた。まず、可視光の波長以下の微細な凹凸をもつ花弁状アルミナの光学特性を詳しく調べることによって、花弁状アルミナ薄膜の AR コーティングへの応用を検討した。次に、処理際の温水や薄膜成分への添加物が結晶成長に及ぼす効果を調べ、ナノ微結晶の生成機構を明らかにした。すなわち、これらの添加物が温水中での核生成、結晶成長過程へ及ぼす影響を調べ、ナノ微結晶の微細構造の制御と優れた特性をもつ機能薄膜の作製を試みた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と他の酸化物との二成分膜の温水処理について検討した結果、ZnO を添加することで、通常は飽和水溶液から合成される層状複水酸化物 (LDH) を薄膜として得ることに成功した。LDH は層間に陰イオンを保持できることが知られているので、温水に有機塩を添加することによって、種々の有機陰イオンを層間に保持した LDH 薄膜を作製し、薄膜の一層の高機能化を図った。

本論文は 7 章からなる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、花弁状アルミナの微細な凹凸構造が可視光の波長以下のサイズをもち透明であることに着目し、花弁状アルミナ薄膜の形状と AR 特性の相関関係を詳しく調べた。また、擬ペーライト結晶の大きさがナノオーダーでの分布をもち、凹凸構造がランダム配向していることから、可視光領域の広い波長領域で効果の得られる AR コーティングへの応用を検討した。

花弁状アルミナが生成した薄膜は、可視光の波長よりも小さな数十 nm オーダーの凹凸構造を有している。そのため、膜厚方向への平均の屈折率が連続的に変化し、広い波長領域において様々なガラス基板や高分子基板の反射を低減できることを明らかにした。花弁状アルミナの膜厚や温水処理条件、基板との組み合わせを最適化した結果、シリカガラス基板に作製した膜厚 250 nm の多孔質 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を、100 の蒸留水で 30 分間処理することによって非常に高い AR 効果が得られた。その結果、波長 300~720 nm の領域において反射率 0.5% 以下、最小値として約 0.2% を達成した。

また、熱処理、および温水処理を低温化することによって、高分子基板への AR コーティングに成功した。ここでは、メタクリル樹脂基板、ポリカーボネート樹脂基板で、可視光領域における 0.8% 以下の反射率を達成した。さらに、花弁状アルミナ薄膜は広い入射角において AR 特性を示すことを確認した。

第3章では、温水処理による花弁状アルミナの生成機構を解明するため、温水処理に用いる蒸留水にアルコール類や NaCl、MnCl<sub>2</sub> などの無機塩を添加し、添加物が及ぼす花弁状組織生成への影響や、花弁状アルミナ生成の pH 依存性を調べた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分に SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO などの第二成分を添加し、組織の変化を調べた。

アルコール類や無機イオンの添加によって、擬ベーマイト結晶の生成が抑制されることを明らかにした。この結果より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度の変化に伴い、花弁状組織の生成が抑制されることがわかった。花弁状アルミナは pH5.5~8.0 の領域においてのみ形成され、pH4 以下、pH8 以上ではアルミナ薄膜が溶解した。

また、SiO<sub>2</sub> 成分の添加によって、薄膜表面における擬ベーマイトの核生成サイトが減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単成分膜で析出する結晶よりも大きな擬ベーマイト結晶が生成することを見出した。温水処理に伴う温水中の Si と Al の濃度を測定した結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜がわずかに溶解していることを明らかにした。この際、温水中の Si 濃度は温水処理時間に伴い増加するのに対し、Al 濃度は温水処理初期からほとんど変化しないことを見出した。これらの結果より、花弁状組織の生成機構は溶解再析出であると結論した。

ZnO 成分を添加した場合には、陰イオン交換能を有する層状化合物として知られる層状複水酸化物 (LDH) が析出することを見出した。LDH は共沈法による合成が一般的であり、通常 LDH 粉末をキャストして LDH 薄膜が作製される。ここでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 薄膜を温水処理して LDH ナノ結晶を析出させることによって、LDH 薄膜を直接合成することに成功した。

第4章では、温水処理による Zn-Al LDH の析出について、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 薄膜の組成や温水処理温度が表面形状に及ぼす効果について詳しく調べた。

薄膜の組成が結晶析出に及ぼす影響について検討した結果、Zn/Al 比が 2:1 の LDH が析出するにもかかわらず、薄膜の Zn/Al 比が 1:1 で LDH の析出量が最も多くなり、過剰な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が LDH ナノ結晶の析出を促進することが示唆された。また、通常の雰囲気下で蒸留水を用いて温水処理した場合には、析出する Zn-Al LDH の水酸化物層の層間には炭酸イオンが取り込まれていることを明らかにした。さらに、低温 (60 ) で温水処理を行うことによって結晶成長よりも核生成が促進され、析出する LDH のサイズが小さくなり、LDH が十分に析出しているにもかかわらず透明な LDH 薄膜が作製できた。

第5章では、層間に様々な有機陰イオンを保持した Zn-Al LDH 薄膜の作製を検討した。

第4章で明らかにしたように、蒸留水を用いた温水処理によって析出した LDH の層間には炭酸イオンが取り込まれている。炭酸イオンは LDH の水酸化物層との相互作用が大きいことから、共沈法などによる合成時に取り込まれやすく、また一旦取り込まれた炭酸イオンは他の陰イオンとの交換が困難であることが知られている。本章では、温水に有機塩を添加し、有機陰イオンを取り込みながら LDH を成長させることで、通常

の雰囲気下で様々な有機陰イオンを取り込んだ LDH 薄膜の直接合成を試みた。

温水処理に用いる蒸留水にドデシル硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンカルボン酸類などのナトリウム塩を添加すると、析出する LDH の層間は炭酸イオンが取り込まれた LDH の層間に比べ大きくなり、添加した陰イオンを層間に保持した LDH 薄膜を作製することができた。また、添加した陰イオンを取り込みながら LDH が成長する場合、陰イオンの価数や構造が取り込み挙動に影響を及ぼし、2 価の陰イオンは 1 価の陰イオンに比べ LDH 層間に取り込まれやすいことを明らかにした。さらに、ナトリウム塩の添加濃度が高くなると LDH ナノ結晶の析出が抑制され、ナトリウム塩の添加濃度には最適値が存在することがわかった。

透明 LDH 薄膜の光学的応用を目指し、フォトクロミック分子が取り込まれた LDH 薄膜の作製を試みた。フォトクロミック分子として水溶性のスルホン化スピロピランを温水に添加することで、メロシアニン状態でスルホン化スピロピランが保持された LDH 薄膜の作製に成功した。

第 6 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  薄膜を作製し、これを温水処理することによって Mg-Al LDH 薄膜の作製を試みた。

第 4 章、第 5 章で示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  薄膜を温水処理すると Zn-Al LDH が析出した。これに対し、Mg-Al LDH (ハイドロタルサイト) は天然に存在しており、LDH の中でも最も基本的な系である。本章では、様々な pH の温水で処理することによって Mg-Al LDH 薄膜を作製し、Mg-Al LDH 析出の生成機構を考察した。

中性条件下で Mg-Al LDH は生成せず、水酸化物の溶解度が小さい塩基性条件下で Mg-Al LDH が析出することを見出した。この結果から、温水処理による LDH の析出が、花卉状アルミナと同様、溶解再析出機構で起こるという結論を得た。

第 7 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文は、ゾル - ゲル法によって作製したアルミナをベースとする様々な酸化物薄膜を温水処理することによるナノ微結晶の生成と、ナノ微結晶析出薄膜の高機能性コーティングへの応用に関する研究成果をまとめたもので、次のような結果を得ている。

(1) 多孔質アルミナ薄膜を温水処理することで得られるベーマイトナノ微結晶が析出した花弁状アルミナ薄膜は、可視光の波長よりも小さな数十 nm オーダーの凹凸構造を有している。そのため、膜厚方向への平均の屈折率が連続的に変化し、広い波長領域において様々なガラス基板や高分子基板の反射を低減できることを示した。

(2) 温水処理に用いる蒸留水へのアルコール類や無機塩などの添加物が花弁状組織生成に及ぼす影響や、アルミナ成分への第二成分の添加による組織の変化を調べた。アルコール類の添加によるアルミナの溶解度の減少や、無機イオンの添加による溶液のイオン強度の増加に伴うベーマイトの溶解度の増加によって、花弁状アルミナの生成が抑制されることを示した。また、花弁状アルミナが溶解再析出機構によって生成することを明らかにした。

(3) アルミナに ZnO 成分を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  薄膜を温水処理すると、陰イオン交換能を有する層状化合物として知られる層状複水酸化物 (LDH) が析出することを見出した。通常は共沈法によって合成した LDH 粉末をキャストして作製される LDH 薄膜が、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  薄膜を温水処理することによって直接合成できることを示した。

(4) 温水処理に用いる蒸留水に有機酸のナトリウム塩を添加すると、析出する LDH の層間は炭酸イオンが取り込まれた LDH の層間に比べ大きくなり、添加した陰イオンを層間に保持した LDH 薄膜を作製することができた。また、添加した陰イオンを取り込みながら LDH が成長する場合、陰イオンの価数や構造が取り込み挙動に影響を及ぼし、2 価の陰イオンは 1 価の陰イオンに比べ LDH 層間に取り込まれやすいことを明らかにした。

これらの諸結果は、温水処理によるナノ結晶生成とナノ結晶析出薄膜の応用に関して貴重なデータを提供するものであり、ナノ結晶を用いた高機能性薄膜の今後の発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。

