

称号及び氏名	博士(工学) To Thi Hien
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Environmental Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in Ho Chi Minh City, Vietnam」 (ヴェトナム、ホーチミン市における粒子状物質付随の多環芳香族炭化水素及びそのニトロ化多環芳香族炭化水素の環境動態)
論文審査委員	主査 坂東 博 副査 長岡 勉 副査 安保 正一

### 論文要旨

無機ガラスは一般に、優れた成形性や加工性、透明性、耐熱性を有しており、古くより窓ガラスや容器ガラスなどとしてわれわれの生活に浸透している。最近では情報化社会の発展に伴い、微小光学素子の需要が高まっており、無機ガラスはこのような分野でも広く利用されている。しかし、無機ガラスを軟化させて微細加工するには高温での熱処理が必要であり、さらにガラスには割れやすいという問題点がある。一方、無機ガラス同様、光学素子を構築するための材料として使用される有機ポリマーは、柔軟性に富んでおり微細加工しやすいという長所をもつが、耐熱性や耐久性に乏しいという問題点がある。

近年、無機物、有機物それぞれ単独では得られない、両者の性質を合わせ持った新規な材料として、無機-有機ハイブリッドへの関心が高まっている。とりわけ、それらの一つである、ポリオルガノシルセスキオキサン ( $\text{RSiO}_{3/2}$ 、R:有機官能基) が注目を集めている。中でも、ゾルーゲル法によって作製されたポリフェニル、およびポリベンジルシルセスキオキサン ( $\text{PhSiO}_{3/2}$ 、 $\text{BnSiO}_{3/2}$ ) のようなベンゼン環を含む  $\text{RSiO}_{3/2}$  は、無機ガラスや有機ポリマーと同様に、ガラス転移現象を示すことが見出されている。

一方、ゾルーゲル法で作製した微粒子を直流電場により泳動させ、導電性基板上に堆積させるゾルーゲル電気泳動電着法では、厚膜の作製が可能である。ガラス転移現象を示す  $\text{PhSiO}_{3/2}$ 、あるいは  $\text{BnSiO}_{3/2}$  微粒子をこの手法に適用し、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上で熱処理を行うことで透明な厚膜を形成することができる。得られた透明厚膜から微小光学素子を構築するためには、膜の微細加工技術の開発が必要である。

本研究では、無機ガラスや有機ポリマーに代わり、新規な材料として期待される、 $\text{RSiO}_{3/2}$  をベースとした様々な微粒子を酸-塩基触媒ゾルーゲル法によって作製し、そのガラス転移挙動につ

いて検討を行った。また、微小光学素子の構築を目的に、得られた微粒子がT<sub>g</sub>以上での加熱によって軟化し、液体状態になることを利用して、ゾルーゲル電気泳動電着法を用いた透明厚膜の新規な微細パターンニングプロセスを開発した。

本論文は7章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、本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、様々な有機官能基を有するRSiO<sub>3/2</sub>微粒子を作製し、その熱挙動について検討した。

ベンゼン環を有するRSiO<sub>3/2</sub> (R: フェニル基、ベンジル基、フェネチル基) はガラス転移現象を示す傾向が強く、T<sub>g</sub>はベンゼン環とケイ素の間のメチレン鎖が長くなるにつれて低下することがわかった。また、フェネチルシルセスキオキサンでは、T<sub>g</sub>に加えて、融解と凝固に対応する熱変化も観測された。

一方、アルキル基を有するRSiO<sub>3/2</sub>の場合、ペンチル基やオクチル基など長鎖のアルキル基をもつRSiO<sub>3/2</sub>においてT<sub>g</sub>は観測されず、融解と凝固に対応する熱変化のみが観測された。それに対して、ブチル基やプロピル基など短鎖のアルキル基を有するRSiO<sub>3/2</sub>は、ガラス転移現象を示すことが明らかになった。

以上の結果から、ケイ素に化学的に結合している置換基の大きさがRSiO<sub>3/2</sub>のガラス転移現象の発現に大きく関係していると結論した。

第3章では、PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子の熱的特性の検討、および得られた微粒子の一部が有機溶媒に可溶であることを利用した中空粒子の作製を行った。また、酸-塩基触媒ゾルーゲル法によって作製したPhSiO<sub>3/2</sub>微粒子の構造について検討した。

微粒子作製に出発原料として使用したフェニルトリエトキシシラン (PhSi(OEt)<sub>3</sub>) の濃度を変えることで、微粒子の熱軟化性と硬化性を制御できることを見出した。また、微粒子のT<sub>g</sub>は粒子を構成している成分の分子量に依存していることがわかった。そして、分子量はPhSi(OEt)<sub>3</sub>の濃度の低下に伴い減少するため、T<sub>g</sub>も濃度の減少に伴って低下した。

微粒子を構成している低分子量の成分はエタノールに可溶であり、エタノールで微粒子を洗浄すると中空粒子を得ることができた。この結果をもとに、酸-塩基触媒ゾルーゲル法によって作製したPhSiO<sub>3/2</sub>微粒子は、内部がエタノールに可溶性低分子量の成分、外部が比較的高分子量の成分で構成された、一種の“コア-シェル”構造を有していることを明らかにした。また、T<sub>g</sub>は分子量に依存していることから、粒子外部の高分子量成分のT<sub>g</sub>は内部の低分子量成分のT<sub>g</sub>よりも高く、このプロセスによって作製した微粒子は2つのT<sub>g</sub>をもつことを見出した。

第4章では、PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子の物性の制御、および微粒子に新たな機能を付与することを目的として、PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子をベースとする多成分系微粒子の作製と、フェニル基に機能性の官能基が導入された微粒子の作製を検討した。まず、多成分系微粒子の作製として、ポリフェニルシルセスキオキサン-チタニア (PhSiO<sub>3/2</sub>-TiO<sub>2</sub>) 系ハイブリッド微粒子の合成を行い、その微粒子を用いて電気泳動電着を行うことで厚膜を作製した。次に、新たな機能を付与した微粒子の作製として、フェニル基にアミノ基が結合したポリアミノフェニルシルセスキオキサン (Amino-PhSiO<sub>3/2</sub>) 微粒子の作製を行った。

PhSiO<sub>3/2</sub>-TiO<sub>2</sub>系ではチタニア含量が30mol%以下において、Si-O-Ti結合を有する、ほぼ仕込み組成比通りの微粒子が作製できた。屈折率など、得られた微粒子の物性はチタニア含量によって制御可能であった。また、チタニア含量5mol%以下の仕込み組成で作製した微粒子から形成された厚膜は、熱処理によって透明になることがわかった。

Amino-PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子は、アミノフェニルトリメトキシシランを出発原料に用いることで作製できた。得られた微粒子はPhSiO<sub>3/2</sub>微粒子同様、ガラス転移現象を示すことを確認した。さらに、無水酢酸を用いてAmino-PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子のアセチル化を行ったところ、アミノ基の一部をアミド基に変換することに成功し、アセチル化後の微粒子もガラス転移現象を示すことがわかった。

第5章では、微小光学素子の構築を目的とした新たな微細加工技術の開発を目指し、表面に撥水部と親水部を合わせもつ、撥水-親水パターンを形成した基板をゾルーゲル電気泳動電着法に適用し、親水部のみにPhSiO<sub>3/2</sub>透明厚膜を形成することを検討した。

電場を印加せず、撥水-親水パターンを形成した基板をゾルに浸漬して引き上げるだけのディップコーティングでは、基板上に微粒子はほとんど堆積しなかった。それに対し、印加電圧 2.4V、通電時間 1 ~ 4 分で電気泳動電着を行うと、親水部のみに選択的に微粒子を堆積させることができた。その後、熱処理を行うことによって親水部のみに透明な、膨らみ形状を有する微細パターンを作製することに成功した。微細パターンの高さは通電時間によって制御可能であった。

このパターニングの機構について調べた結果、ゾル中では撥水部、親水部を問わず、撥水-親水パターンを形成した基板の全面に微粒子が堆積していることがわかった。しかし、基板をゾルから引き上げる際に、基板と密着性の悪い撥水部の粒子は脱離するため、最終的に親水部のみに微粒子が堆積することを見出した。また、微粒子は熱処理すると液体状態になるが、親水部の周りは撥水性であるため、液体は親水部以外に流れ出すことはなく、冷却後、親水部のみに微細パターンを形成することが可能であった。以上の結果より、このパターニングプロセスにおいて撥水-親水パターンは、基板をゾルから引き上げる際の基板と粒子の密着性の制御と、熱処理時における液体の濡れ性制御という2つの役割を果たしていることを明らかにした。

第6章では、PhSiO<sub>3/2</sub>微粒子よりも低いT<sub>g</sub>を示す、BnSiO<sub>3/2</sub>微粒子を用いてゾルーゲル電気泳動電着を行った。そして、微粒子を撥水-親水パターンを形成した基板の全面に堆積させ、熱処理を行うことでBnSiO<sub>3/2</sub>透明厚膜の微細パターニングを検討した。

BnSiO<sub>3/2</sub>微粒子を加熱して得られた過冷却液体の接触角を、フルオロアルキル基を有する撥水表面、あるいはシラノール基を有する親水表面に対して測定した結果、撥水表面上での液体の接触角は親水表面上のものに比べて 60°以上大きいことがわかった。

印加電圧 10V、通電時間 3 分で電気泳動電着を行ったときは、微粒子の堆積量が多く、粒子間の相互作用が強いため、基板をゾルから引き上げる際も撥水部上の粒子が脱離することはなかった。その結果、基板の全面に微粒子を堆積させることができた。その後熱処理を行うことによって、親水部のみに透明な、膨らみ形状を有する微細パターンを形成することに成功した。これは、撥水表面と親水表面の間に、BnSiO<sub>3/2</sub>微粒子を加熱して得られた過冷却液体に対して非常に大きな接触角差があり、撥水部上の液体が親水部上に流動したためと結論した。

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

本論文では、ポリオルガノシルセスキオキサンをベースとした様々な微粒子を、酸-塩基触媒ゾルーゲル法によって作製し、そのガラス転移挙動について検討を行っている。また、微小光学素子の構築を目的に、得られた微粒子を利用して、ゾルーゲル電気泳動電着法を用いた透明厚膜の新規な微細パターンニングプロセスを開発している。本論文で得られた研究成果は以下の通りである。

(1) ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子のガラス転移の発現には、ケイ素に化学的に結合している置換基の大きさが大きく影響していることを明らかにした。

(2) ポリフェニルシルセスキオキサン微粒子のガラス転移温度は、粒子を構成している成分の分子量に依存していることを見出した。さらに、得られた微粒子から、テンプレートなどを使用しない、中空粒子作製プロセスを提案した。

(3) ポリフェニルシルセスキオキサン微粒子の物性制御を目的に、ポリフェニルシルセスキオキサンとチタニアを複合化した微粒子の作製を試み、チタニア含量 30 モル%以下で、Si-O-Ti 結合を有するハイブリッド微粒子の作製に成功した。また、フェニル基にアミノ基が導入された微粒子を作製することで、ポリフェニルシルセスキオキサン微粒子に新たな機能を付与することができた。

(4) ゾルーゲル電気泳動電着法に撥水-親水パターンを形成した基板を適用することで、親水部に選択的にポリフェニルシルセスキオキサン微粒子を堆積させた。その後、熱処理を行い、微粒子同士を軟化融着させることで、親水部のみに膨らみ形状を有する透明厚膜を形成することに成功した。

(5) 撥水-親水パターンが形成された基板の全面に、ポリベンジルシルセスキオキサン微粒子を堆積させた。そして熱処理を行い、撥水表面と親水表面における過冷却液体の濡れ性の違いを利用して、ポリベンジルシルセスキオキサン透明厚膜の微細パターンニングが可能であることを示した。

これらの諸結果は、ポリオルガノシルセスキオキサンのガラス転移に関する重要な知見を与え、新規な微細パターンニングの開発に対して貴重なデータを提供している。今後、ポリオルガノシルセスキオキサンを用いて材料開発が行われる、フォトニクス、エレクトロニクス、イオニクス分野など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。