

称号及び氏名	博士（工学） 鈴木 一正
学位授与の日付	2017年3月31日
論文名	「 <b>Functional Nanocomposite Films with Controlled Optical and Mechanical Properties via Solution Processing</b> (溶液プロセスにより作製された機能性ナノコンポジット薄膜の光学・力学特性の制御)」
論文審査委員	主査 高橋 雅英 副査 中平 敦 副査 森 茂生 副査 <b>Luca Malfatti(University of Sassari)</b> 副査 <b>Maria Francesca Casula(University of Cagliari)</b> 副査 <b>Ivano Alessandri(University of Brescia)</b>

## 論文要旨

機能性薄膜は、光触媒コーティング・フレキシブルディスプレイ・薄膜太陽電池など、現在の産業における様々な分野で用いられている。実用的な観点から、機能性薄膜には機能性と同時に耐熱性・化学的安定性・耐久性なども求められる。そのためにはナノ構造の制御と化学組成の制御が不可欠であるが、容易ではない。そこで、溶液プロセスを用いた有機-無機ナノコンポジット薄膜に注目した。ナノコンポジット薄膜は、有機と無機それぞれの特性を兼ね備えるのみならず、材料間の相互作用を用いた機能性や力学特性の相乗効果が期待される。また溶液プロセスを用いることで、化学組成の多様化やボトムアップアプローチによるナノ構造の制御が可能となる。ナノコンポジット化のアプローチはいくつかあるが、例えば、有機・無機の高分子を分子レベルで複合化する方法や、機能性有機分子を無機多孔体に分散させる方法などが挙げられる。本研究では、上記に示した2つの方法を用いて、分子スケールからマクロなスケールまで詳細に材料設計を行い、有機-無機ナノコンポジット材料の相互作用を誘起し、特に光学特性や力学特性に優れた機能性ナノコンポジット薄膜を実現した。

本論文は2つの章で構成され、第1章では、カーボンドット(C-dots)と呼ばれる蛍光性ナノカーボン材料を含有した酸化物ナノコンポジット薄膜を作製し、蛍光特性の増感や

調律を行っている。第2章では、有機-無機ハイブリッド薄膜を用いて多層膜の層間における力学特性のミスマッチを誘起することで、表面微細しわ構造を作製し、各層の異なる親和性を利用した微細構造の外場応答性を発現している。各章はナノコンポジット薄膜の光学特性および力学特性の制御という異なる機能性に注目しているが、有機と無機の複合化により機能化を達成する点で共通した基礎科学に立脚している。

第1章では、C-dotsを金属酸化物のマトリックスに含有したナノコンポジット薄膜を様々なアプローチにより作製した。C-dotsとはカーボン骨格から成る10nm以下のナノ材料で、構造由来の特徴的な蛍光を示す。高輝度かつ発光波長調律可能な蛍光特性に加え、材料自体の安定性、少ない毒性、豊富な資源による作製、水分散性などの優れた物性を示すことから、特に電子・光学分野での利用が期待されている。一方でC-dotsの優れた特性にも関わらず、界面や構造の利点を最大限に用いて設計されたC-dotsを有するナノコンポジット薄膜の研究は端緒に就いたばかりである。そこで、C-dotsとホスト材料間の物理・化学的相互作用を誘起するための適切な構造や材料系を溶液プロセスにより設計し、C-dots-金属酸化物ナノコンポジット薄膜作製および光学特性の評価を行った。

第1章第1節では、ゾルーゲル法を用いたワンポット合成により、C-dots-酸化亜鉛(ZnO)メソ/マイクロポーラス薄膜を作製した。フッ素系界面活性剤をメソ構造のテンプレート剤として用いることで、低温焼結によるテンプレートの除去、メソ構造の保持、マトリックス内でのC-dotsの蛍光特性の保持を同時に達成した。得られたC-dots-ZnOナノコンポジットポーラス薄膜は、C-dotsとZnO双方の蛍光特性を有するのみならず、近接した材料間でZnOからC-dotsへのエネルギー移動が発現され、C-dots添加濃度に応じてC-dots/ZnOバンド間遷移の相対蛍光強度の指数関数的な増感を達成した。各蛍光成分の足し合わせではなく、C-dots濃度によってエネルギー移動を経由した複雑な相互作用を示すことで、広範な蛍光色度の調整を可能にした。

第1章第2節では、シリカ球を用いたハードテンプレート法により、ZnOのマクロポーラス薄膜を作製し、後添加法により、ZnOマトリックス内への高濃度のC-dots添加を達成した。マクロ孔作製時におけるテンプレートのケミカルエッチングにより、ZnOマトリックス表面に欠陥が形成され、欠陥由来の蛍光が観測された。その後C-dotsを添加すると、これとは異なる欠陥由来の発光が得られた。C-dotsの添加により欠陥状態が変化するため、ナノコンポジット薄膜全体の蛍光スペクトルは、C-dotsとZnOの蛍光の単なる足し合わせではなく、材料間相互作用に依存する。C-dotsの添加量が薄膜の蛍光色を決めるパラメータとなり、ナノコンポジット薄膜作製後のC-dotsのつけ足しや熱処理による除去も可能である。ソフトケミカルなプロセスにより可変でかつリバーシブルな蛍光特性を有する全く新たな応答を示す 蛍光薄膜を実現した。

第1章第3節では、C-dots表面官能基を利用したエポキシ-アミン間のグラフト反応を誘起し、有機シリカ-C-dotsから成るナノコンポジット薄膜を作製した。元のC-dotsが分散した有機シリカ膜に対して、グラフト化されたC-dotsを添加したナノコンポジット

薄膜では蛍光波長シフトが観察された。グラフト化されたC-dotsの蛍光シフト方向は、同一組成比にも関わらず、有機シリカの種類に応じて、短波長側および長波長側へ変化した。各成分の蛍光スペクトル解析から、蛍光波長シフトは、有機ポリマー鎖によるC-dots表面の不働態化とグラフト化に伴う極性変化の2つの効果に起因することが示唆された。有機シリカを用いたゾルーゲル反応とC-dots表面のグラフト化を組み合わせることで、両方向への蛍光波長の調律が可能な、高濃度含有の固体発光材料の作製を達成した。このような有機シリカ-C-dotsナノコンポジット薄膜はフレキシブルディスプレイや固体レーザー等への応用展開が期待される。

第2章では、有機-無機コンポジット複合多層薄膜の力学特性を制御して、ボトムアップのアプローチによる表面微細構造設計を行った。表面周期微細しわ構造は、硬い表面薄膜と柔らかい内部層との層間で生じる応力ミスマッチにより形成される。層間での力学的不安定性を誘起するため、ヤング率の異なる有機成分と無機成分を用いたコンポジット系は適切な材料系であり、材料の利点や構造の特徴から、フレキシブル電子デバイスやマイクロレンズアレイなどへの応用が期待される。また段階的な応力付与や外場による応力制御により、階層的なしわ構造や外場応答性の発現が可能で、これらの機能性はMEMSやLap-on-a-chipなど微細構造を利用した高度な応用展開を可能にする。本研究では、これらの応用に適したシリカコンポジット系を用いて化学反応制御による、力学特性が精密に制御された高機能性しわ構造を有する薄膜の作製を行った。

第2章第1節では、光照射に伴う有機モノマーの光重合反応とシリカ前駆体のゾルーゲル転移を組み合わせることで、シリカ-ポリマーコンポジット薄膜表面における、微細構造周期と階層構造を自在に制御した入れ子状しわ構造を自己組織的に作製した。薄膜の構造解析に基づいて、入れ子状しわ構造の形成メカニズムを構築した。断面観察および膜深さ方向への組成分析により、入れ子状しわ構造を有する薄膜は、表面ポリマー層、中間拡散層、内部シリカ層の3つの異なる組成成分から成ることを明らかにした。入れ子状しわ構造は、より小さい周期の階層(第1世代: 1G)構造から、大きい周期の階層(第2世代: 2G)構造へと、順に形成されることがその場表面観察により明らかとなった。また、その場FTIR観察より、シロキサンネットワークの発達に伴うゆっくりとした収縮が入れ子状しわ形成の一因であることを示した。すなわち、異なる力学特性を有する3層以上の多層膜の構築と、内部層のゆっくりとした収縮が入れ子状しわ構造形成の必要条件であることを明らかにした。

第2章第2節では、得られた表面微細構造を有するナノコンポジット薄膜の外場応答性を調査した。階層的な入れ子状表面しわ構造は、親水性の異なる3つの層における応力ミスマッチによって形成されるため、湿度に応じて応力の緩和/蓄積が制御可能で、それに伴う表面構造の変化を観察した。さらに、1G構造と2G構造とで双方の応答性が全く独立した挙動であることを見出した。1G構造は、ひずみが小さいため湿度昇降サイクルを繰り返した後でもなおクラックフリーのしわ構造を有する一方、2G構造は、大

きなひずみの蓄積により、しわ構造を反映したマイクロクラックを形成し、湿度に応じて1G構造とは反対の応答挙動を示した。階層によって独立した挙動を示す応答性材料は極めて稀であり、この特徴は、外場による独立した構造制御を可能にする。実際に、特異な応答挙動を示す微細しわ構造表面に、多分散のサイズを有する粒子の分散液を吸着させることで、サイズ選択的な粒子分離に成功した。さらなる展開として、選択的なサイズや形状の分子の吸脱着や、外場に応答するマイクロ流路の選択性向上などが期待される。

最終章では、本論文の総括として、各章で得られた成果のまとめ及び今後の展望を述べている。有機-無機材料設計および材料間相互作用を誘起したナノ構造制御が、溶液プロセスを用いて行われ、ナノコンポジット薄膜の多岐にわたる光学・力学特性の制御及び新規機能性の創出を実現した。今後の展望として、各章で得られた特有の物性を相乗的に組み合わせることで、発光材料の内部素子の高効率化やチューニングと、発光素子を効率良く取り出す光抽出技術としての表面微細構造の利用を同時に達成する、さらなる高効率の発光デバイスの実現が期待される。また、その他の応用展開として、フレキシブルディスプレイの反射率制御や蛍光材料のスイッチングなど、より高度な機能性の発現が期待される。

## 審査結果の要旨

現在、機能性薄膜は、環境・電子・光学・生体等あらゆる分野で用いられているが、さらなる機能性や耐久性の向上が望まれている。申請者が薄膜作製に用いているナノコンポジット材料は、有機および無機成分それぞれの物性を兼ね備えるのみならず材料間の相互作用による相乗的な化学・物理的物性を示すことが見込まれる一方、この相乗効果を誘起するために、適切な化学組成の選択とナノ構造の精密な制御を同時に達成した高度な材料設計が求められる。すなわち機能性ナノコンポジット薄膜の開発は、物性向上および応用展開にむけて根幹をなすものであり、重要な研究課題である。本論文は、液相プロセスを用いたボトムアップアプローチによる、ナノコンポジット薄膜のナノ構造の制御、材料間相互作用の誘起、機能性創出を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- 1)カーボンドット(C-dots)-酸化亜鉛(ZnO)メソポーラス薄膜をワンポットプロセスで作製し、材料間でエネルギー移動を誘起し、蛍光の増感及び調律を達成した。
- 2)マクロポーラス ZnO 薄膜に C-dots をソフトケミカルなプロセスにより後添加することで、欠陥由来の蛍光が変化し、薄膜作製後にリバーシブルに色度調律が可能な新たな蛍光薄膜を作製した。
- 3)グラフト化を伴う C-dots - 有機シリカナノコンポジット薄膜を作製し、C-dots の表面状態がマトリックスごとに異なることを利用して、有機シリカに依存する短・長

波長双方向への C-dots の蛍光シフトを可能にした。

- 4)光重合と重縮合プロセスにより生み出される多層膜界面での力学的な不安定性を利用し、階層的表面微細構造を自己組織的に作製し、その形成メカニズムを明らかにした。
- 5)得られた表面微細構造の多層膜の親和性の違いを利用した環境応答性の観察を行い、微細構造が階層に応じて異なる挙動を示す特異な性質を見出した。これを用いて、サイズ選択的な粒子の吸着実験を行った。

以上の諸成果は、溶液プロセスを用いたナノコンポジット薄膜の化学組成およびナノ構造の精密な制御による、特に光学特性および力学特性に関する機能性の増幅や新機能性の創出が実現され、同時に本研究に用いられた手法が汎用的で有望なアプローチであることを示している。マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものであり、基礎科学の観点のみならず、産業応用上も重要である。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。