

気相法によるメソポーラスシリカ薄膜の合成

田 中 俊 輔*

Synthesis of Mesoporous Silica Thin Films by Vapor Phase Method

Shunsuke TANAKA

1. はじめに

界面活性剤とシリカとの自己組織化により有機-無機複合体を形成させ、その後に鑄型となっている界面活性剤を焼却や抽出除去することで周期構造を有するメソポーラスな多孔質材料が作製されている(図1)。1 nm以下の細孔を持つゼオライト(結晶性アルミノケイ酸塩)とは異なり、界面活性剤のサイズでメソ細孔のサイズをある程度(2~10nm)制御できる点が特徴である。界面活性剤としては、イオン性界面活性剤や非イオン性のブロック共重合体など様々な種類が用いられている。代表的な界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド(正電荷を有するアンモニウム塩)を用いた場合、図2に示すように界面活性剤濃度によって、球状、ロッド状ミセルからヘキサゴナル、キュービック、ラメラ液晶構造へと変化する。メソポーラス材料は、この界面活性剤の液晶相形成によって構造規則性が付与されている。

1990年代初めの日本^{1,2)}およびアメリカ^{3,4)}それぞれの研究者らの報告によりメソポーラス材料研究は幕を開けた。高い比表面積を有し、均一細孔の配列が極めて

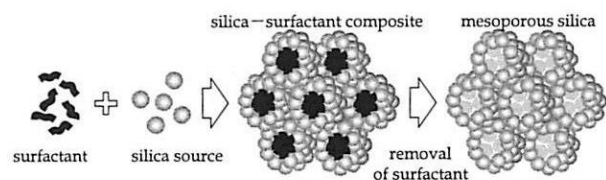


図1 メソポーラス材料合成の基本コンセプト

高い規則性をもつことから、触媒反応、吸着、分離などさまざまな分野での応用が期待されている。これまでに、種々の界面活性剤を用いた構造規則性の制御⁵⁻⁷⁾、ポストシンセシスによる細孔表面の修飾⁸⁻¹²⁾、細孔壁への異種元素の導入¹³⁾、細孔内部をナノサイズの反応器とする応用^{14,15)}、薄膜化などの形態制御¹⁶⁻²¹⁾、ハード鑄型(界面活性剤をソフトな鑄型とするなら)としての応用^{22,23)}など広範囲な研究がなされてきた。最近では薄膜形態での新たな応用分野としてフォトニク

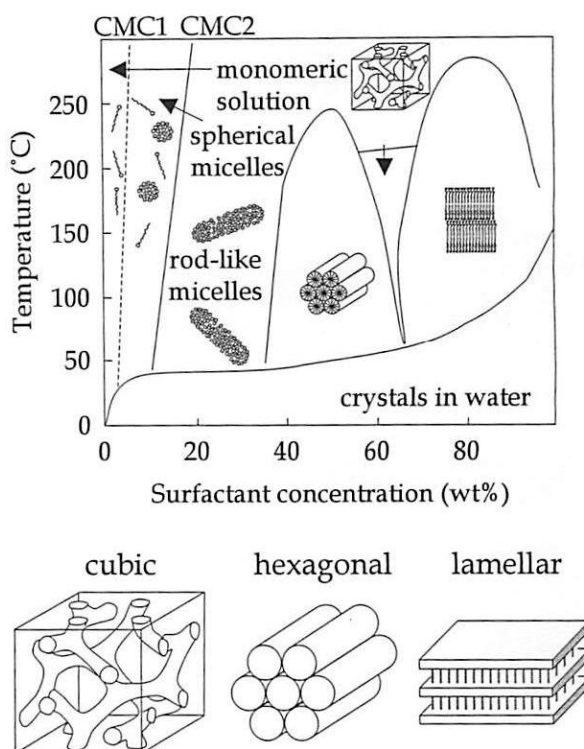


図2 セチルトリメチルアンモニウムブロミド-水系の二成分相図

原稿受付 平成19年9月7日

*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

ス²⁴⁻²⁶、エレクトロニクス^{20,27}材料への展開もみられる。材料のもつ本来の機能や性能を十分に発現させるためには、ミクロレベル（細孔）とマクロレベル（形態）の構造を制御することが重要である。一般的にメソポーラスシリカ薄膜は、ゾルゲル法を応用した蒸発誘起自己集合（Evaporation-Induced Self-Assembly; EISA）法^{28,29}で合成されており、これまでに数多くの研究が報告されている。EISA法では、シリカ源（シリコンアルコキシド）、界面活性剤、アルコール、酸触媒を含む水溶液を基板上に塗布する過程で溶媒が揮発し、塗布液膜が濃縮、臨界ミセル濃度（CMC）を超えて周期構造膜が得られる（図3）。

これに対して、本稿では、界面活性剤にシリコンアルコキシド蒸気を接触させることによって規則構造を有する界面活性剤-シリカ複合体が得られる気相法について紹介する³⁰。

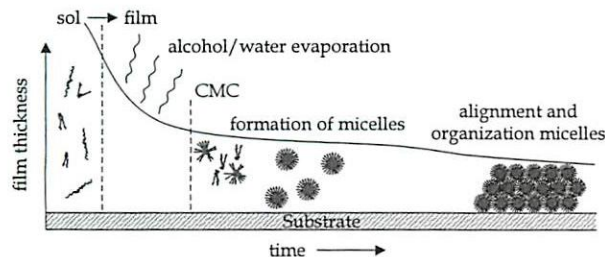


図3 蒸発誘起自己集合（EISA）法によるメソ構造体の形成モデル

2. メソポーラスシリカの気相合成^{30a,b}

通常、メソポーラスシリカはシリカ源と界面活性剤からなる溶液から析出する。これに対して、気相法では、まず界面活性剤を含む溶液を基板に塗布し、界面活性剤からなる薄膜を得る。これをシリカ源蒸気および触媒蒸気と接触させる。調製手順を図4に示す。触媒と界面活性剤をあらかじめ混合する手法も可能である。

図5に合成過程のX線回折（XRD）パターンを示す。界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミドを塗布した基板のXRDパターンからは、界面活性剤の層状構造の周期性が示された。界面活性剤薄膜をシリコンアルコキシド蒸気と接触させると、層状構造の周期間隔が大きくなり、最終的にヘキサゴナル構造と思われるXRDパターンが得られた。焼成による界面活性剤除去後も周期構造が維持されることから、ヘキサゴナル構造であることが示唆される。（ラメラ構造の場合、層間の界面活性剤を除去すると構造がつぶれてしまう。）

気相法では、①シリカ源の浸透および②シリカ源の加水分解、縮合によるシリカネットワークの形成の二つの過程が競争的に進行するものと考えられる。シリカネットワークの形成速度が速い場合、層間の膨張は短時間で抑えられ、短周期構造の薄膜が得られる。逆にシリカ形成速度が遅ければ、長周期構造の薄膜が得られている。周期構造の間隔は、浸透と反応、それぞれの速度を制御することによって変化した。たとえば、シリカ源の浸透速度は膜厚、シリカ源の分子径などを変化させることによって制御できる。一方、シリカ源の反応速度は温度、触媒種およびその濃度によって制御できる。

気相からのメソ構造の形成メカニズムは以下のようにならめられる（図6）。

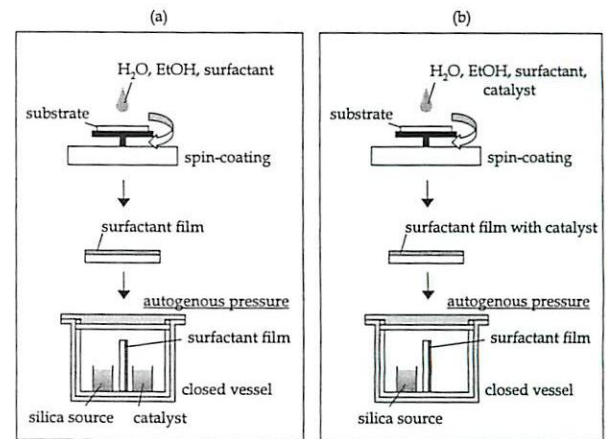


図4 メソポーラスシリカ薄膜の気相合成
(a) 触媒を蒸気として供給
(b) 触媒を界面活性剤溶液に含有

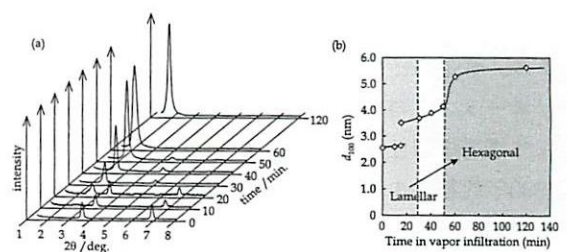


図5 気相合成過程での界面活性剤-シリカ膜のナノ相転移
(a) XRDパターンの時間変化
(b) 周期間隔 (d_{100}) の時間変化

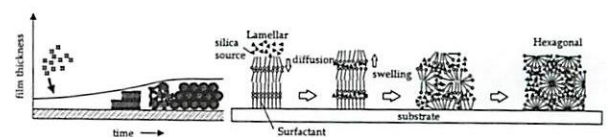


図6 気相合成法によるメソ構造シリカ薄膜の形成モデル

- ①界面活性剤分子の集合体が基板上に配列する。
- ②シリカ分子が界面活性剤分子集合体の層間に浸透し、界面活性剤-シリカ複合体が形成する。
- ③層状構造からヘキサゴナル構造へ相変化が起こる。
- ④シリカのネットワークが形成され、浸透が抑制される。

以上のように液相が存在しない場合においても有機無機複合体が形成され、さらにナノレベルでの相変化が起こることが示された。

3. ケージ状細孔を有するメソポーラスシリカ^{30c, f, g)}

気相法においても基板上に塗布する界面活性剤分子の種類を変えることによって、細孔構造や細孔径を制御することができる。両親媒性ブロック共重合体を用いることによって、カチオン性アンモニウム塩に比べて細孔径およびシリカ壁厚の大きな多孔体が合成できる。

図7にブロック共重合体を用いて調製した薄膜の走査型電子顕微鏡 (FESEM) 像を示す。薄膜が剥離された基板表面部分にシリカの柱が残っていることが確認された。このことから、薄膜は規則的に配列したシリカの柱によって基板と密着しており、細孔構造は平面内で繋がった二次元ケージ状であることがわかった。形成されたシリカの壁厚はおよそ6 nmであった。このような厚い細孔壁は、ブロック共重合体を用いて調製したメソポーラス材料の典型である。しかし、ここで得られた細孔構造の規則性は気相法特有のものであり、ゾルゲル法では報告例がない。

そこで、詳細な構造決定を行うため、XRD 測定に代わり反射 X 線小角散乱法 (GISAXS)³¹⁾を用いた。一般的にメソポーラス体を基板上に薄膜化することにより内部規則構造は基板に対して平行に配向することが知られている³²⁾。XRD 測定では格子面からの回折線に対して回折計を一次元で走査するため (厳密には二次元であるが) (図8)、X 線の入射面に対して平行な格子面からのみ回折強度が検出される。そのため、配向性のある薄膜試料からは本来存在している格子面

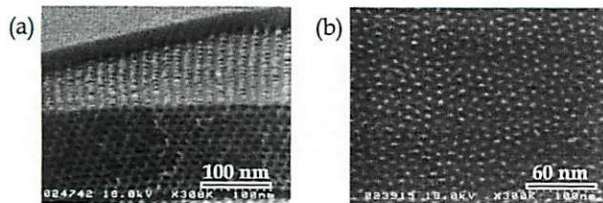


図7 メソポーラスシリカ薄膜の FESEM 写真
 (a) 膜断面図 (上層部は膜表面層が剥離された部分)
 (b) 基板表面図 (メソポーラスシリカ薄膜が剥離された部分を観察)

(X 線入射面に平行でない格子面) からの解説ピークが消失してしまうという問題が起きる (図9)。これに対して、GISAXS 測定では X 線を薄膜表面すれすれに入射させ、面内外からの回折線をスポットパターンとして二次元平板に検出するため、逆格子空間の規定が容易になる (図10)。ただし、基板に対して垂直方向にドメインが存在する場合にはリングパターンが得られることになる (図11)。

図12に XRD および GISAXS パターンを示す。

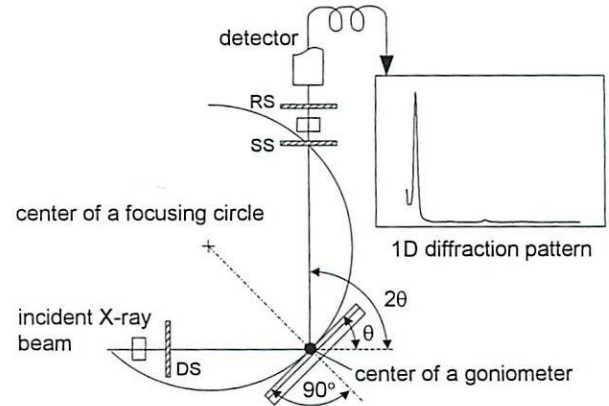


図8 X線回折計の基本原則

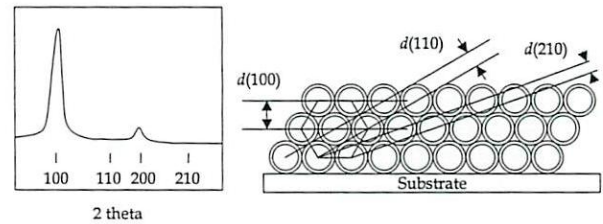


図9 基板に対して (100) 面が平行に配向している薄膜の XRD パターン (110) および (210) 面からの回折ピークの消失

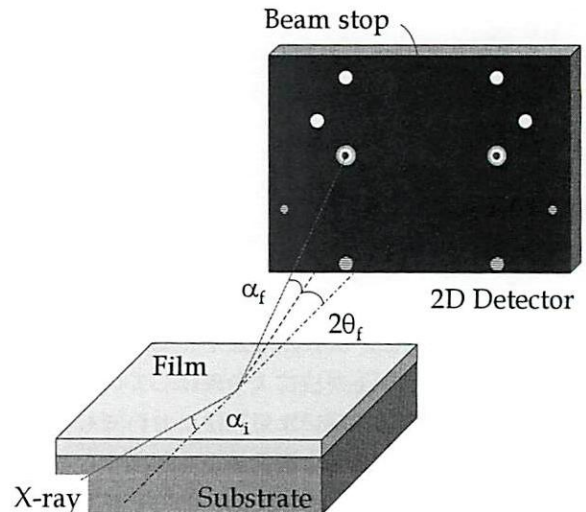


図10 GISAXS の基本的な光学系

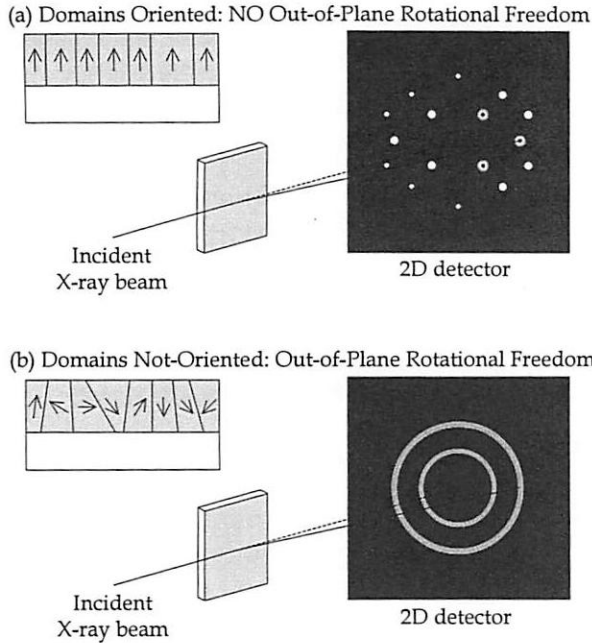


図11 面外配向性の有無による GISAXS パターンの違い
 (a) スポットパターン：膜厚方向に等方性の構造
 (b) リングパターン：膜厚方向に異方性の構造

XRD パターンでは一連の格子面からの一次およびそれに対応する副次ピークが得られるのみであったが (GISAXS パターンにおける $2\theta_i=0^\circ$ に検出される回折に対応している)、GISAXS パターンからは構造解析に十分な回折スポットを得ることができている。FESEM 観察結果と合わせて、薄膜の構造は基板に対して (111) 面が配向した菱面晶系 $R3m$ に属し、格子定数は $a=16.8\text{nm}$ 、 $\alpha=70^\circ$ であることがわかった (図13)。一般的にメソポーラスシリカは薄膜化することによって安定性が著しく低下し、規則構造が収縮するのに対して、本手法で得られた構造は界面活性剤除去後も大きな格子定数を維持していることがわかった。また、薄膜の耐熱性を評価した結果、周期構造は 900°C まで保持されることがわかった。また、耐圧製密閉容器内で 180°C の熱水に放置した薄膜の物性値に変化はみられず、極めて水熱安定性も高いことがわかった。これは、シリカの壁厚が比較的大きいことと残存シラノール基の量が少ないことに起因するものと考えられる。通常の液相法で作製された膜に比べ、気相法で得られる膜は表面シラノール基の量が極めて少ないことを赤外線吸収スペクトル法により確認している。

ブロック共重合体を用いた気相法においても、合成条件を変えることによって細孔構造を制御することができることがわかった。図14には、 90°C と 45°C で合成した薄膜の GISAXS パターンおよび FESEM 像を示

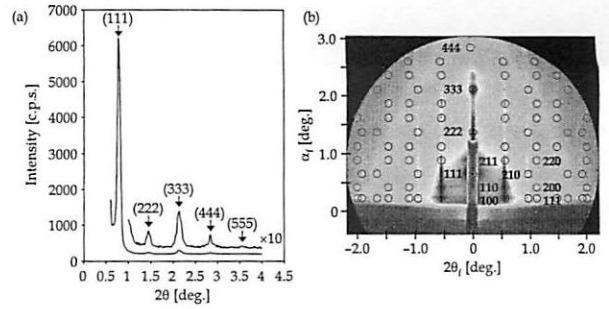


図12 メソポーラスシリカ薄膜の XRD および GISAXS パターン

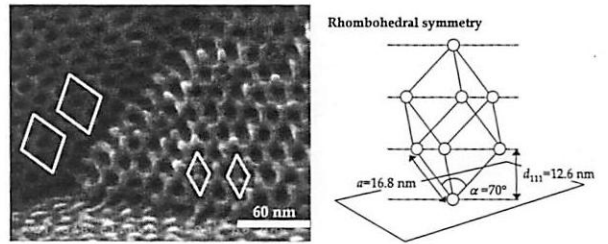


図13 菱面体晶系 $R3m$ メソポーラス構造 (d_{111} の間隔は XRD パターンの一次ピークに相当する)

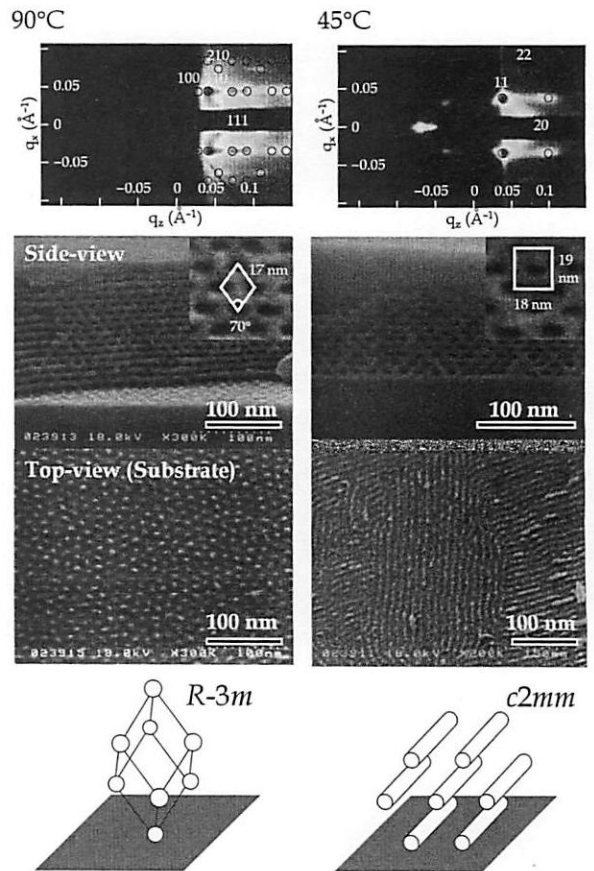


図14 90°C と 45°C で合成した薄膜の構造
 (上：GISAXS パターン、
 中上：FESEM 断面図
 中下：FESEM 基板表面図 (シリカ剥離部分)
 下：ケージ細孔構造 $R3m$ とチャンネル構造 $c2mm$)

す。90°Cで合成した薄膜はケージ細孔を有し、基板に対して(111)配向したR3m構造であることがわかる。一方、45°Cで合成した薄膜はチャンネル細孔を有し、基板に対して(10)配向したc2mm構造であった。また、GISAXSパターンのX線入射臨界角より、90°Cで合成した薄膜の密度は45°Cで合成したものより高いことがわかった。つまり、高温での気相合成では、シリカ源の浸透量が低温に比して多いことを示唆している。一方、界面活性剤分子の平均的(動的)充填形状とその分子集合体の形態(充填パラメーター $g=V/al$ 、 V ；界面活性剤鎖ならびに鎖間の溶媒分子の全体積、 a ；ミセル界面における有効頭部面積、 l ；界面活性剤尾部の動的長さ)がメソポーラス構造を決定する重要な因子であることが提唱されている³³⁻³⁶⁾(図15)。気相法の結果は、シリカ源の浸透によりミセル曲率が增加していくことを示唆しており、充填パラメーターとメソ構造のモデルにより支持される。

4. 単層メソポーラスシリカ超薄膜^{30c,d)}

先に基板上に塗布する界面活性剤の薄膜を制御することにより、最終的なシリカの膜厚は200~15nmと

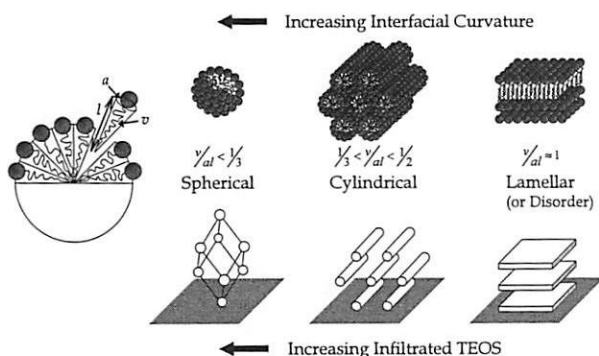


図15 メソ構造体と充填パラメーター

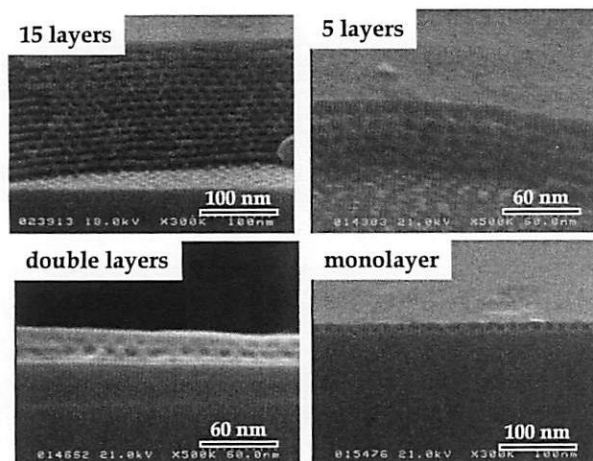


図16 気相法により膜厚を制御したメソポーラスシリカ薄膜

制御することができる(図16)。極めて薄い膜としては、膜厚15nmの単層メソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。単層の薄膜においても、異なる箇所の断面観察から二次元ケージ状細孔を有することが示唆された。しかし、多層薄膜とは異なり、単層および二層の薄膜については、薄膜と基板の接着面がシリカ層になっていることがわかった。これは、テンプレート膜が十分に薄いため、シリカ源の浸透、拡散が速く、シリカとテンプレートの複合体のモビリティが高いためであると考えられる。

5. おわりに

本稿では、シリコンアルコキシドの浸透とナノレベルの相変化が同時に起こる気相法について述べた。気相法は、従来のゾルゲル法に比べて、耐熱性、水熱安定性に優れた薄膜を合成することができる。また、流通法による気相合成も可能であり、薄膜合成のスケールアップが容易になると考えられる。

規則構造を有するメソポーラス薄膜の研究は、今まで以上に広範に研究開発がなされていく分野であると思う。既にいくつかの報告例はあるが、細孔壁を構成する無機ネットワークの結晶化あるいはゼオライト化、チャンネル細孔が垂直配向した膜の合成などチャレンジな課題が未解決であり、成功すれば材料分野での大きなブレイクスルーとなるだろう。

参考文献

- 1) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988-992 (1990).
- 2) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 680-682 (1993).
- 3) Kresge, C. T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J. S. *Nature* 359, 710-712 (1992).
- 4) Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmidt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843 (1992).
- 5) Huo, Q., Margolese, D. I. and Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 8, 1147-1160 (1996).
- 6) Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. *Science* 279, 548-552 (1998).
- 7) Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036

- (1998).
- 8) Zhao, X. S., Lu, G. Q., Whittaker, A. K., Millar, G. J. and Zhu, H. Y. *J. Phys. Chem. B* 101, 6525-6531 (1997).
 - 9) Koyano, K. A., Tatsumi, T., Tanaka, Y. and Nakata, S. *J. Phys. Chem. B* 101, 9436-9440 (1997).
 - 10) Zhao, X. S. and Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. B* 102, 1556-1561 (1998).
 - 11) Kimura, T., Saeki, S., Sugahara, Y. and Kuroda, K. *Langmuir* 15, 2794-2798 (1999).
 - 12) Tatsumi, T., Koyano, K. A., Tanaka, Y. and Nakata, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, 143-150 (1998).
 - 13) Corma, A., *Chem. Rev.* 97, 2373-2419 (1997).
 - 14) Yamamoto, T., Shido, T., Inagaki, S., Fukushima, Y. and Ichikawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5810-5811 (1996).
 - 15) Fukuoka, A., Sakamoto, Y., Guan, S., Inagaki, S., Sugimoto, N., Fukushima, Y., Hirahara, K., Iijima, S. and Ichikawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3373-3374 (2001).
 - 16) Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7941-7942 (1994).
 - 17) Ogawa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1149-1150 (1996).
 - 18) Sophie, B. A., Gacoïn, T., Jacquiod, C., Ricolleau, C., Babonneau, D. and Boilot, J. P. *J. Mater. Chem.* 10, 1331-1336 (2000).
 - 19) Anderson, M. T., Martin, J. E., Odinek, J. G. and Newcomer, P. *Mat. Res. Soc.* 431, 217-223 (1996).
 - 20) Doshi, D. A., Huesing, N. K., Lu, M., Fan, H., Lu, Y., Simmons-Potter, K., Potter, B. G. Jr., Hurd, A. J. and Brinker, C. J. *Science* 290, 107-111 (2000).
 - 21) Fan, H., Lu, Y., Stump, A., Reed, S. T., Baer, T., Schunk, R., Perez-Luna, V., Lopez, G. P. and Brinker, C. J. *Nature*, 405, 56-60 (2000).
 - 22) Ryoo, R., Joo, S. H. and Jun, J. *J. Phys. Chem. B* 103, 7743-7746 (1999).
 - 23) Lee, J. W., Yoon, S. H., Hyeon, T. H., Oh, S. M. and Kim, K. B. *Chem. Commun.* 2177-2178 (1999).
 - 24) Huo, Q., Zhao, D., Feng, J. L., Weston, K., Buratto, S. K., Stucky, G. D., Schacht, S. and Schuth, F. *Adv. Mater.* 9, 974-978 (1997).
 - 25) Marlow, F., McGehee, M. D., Zhao, D., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. *Adv. Mater.* 11, 632-636 (1999).
 - 26) Schomburg, C., Wark, M., Rohlfling, Y., Schulz-Ekloff, G. and Wohrle, D. *J. Mater. Chem.* 11, 2014-2021 (2001).
 - 27) Yang, C. M., Cho, A. T., Pan, F. M., Tsai, T. G. and Chao, K. J. *Adv. Mater.* 13, 1099-1102 (2001).
 - 28) Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C. A., Anderson, M. T., Brinker, C. J., Gong, W., Guo, Y., Soyey, H., Dunn, B., Huang, M. H. and Zink, J. I. *Nature* 389, 364-368 (1997).
 - 29) Sellinger, A., Weiss, P. R., Nguyen, A., Lu, Y., Assink, R. A., Gong, W. and Brinker, C. J. *Nature* 394, 256-260 (1998).
 - 30) (a) Nishiyama, N., Tanaka, S., Egashira, Y., Oku, Y. and Ueyama, K. *Chem. Mater.* 15, 1006-1011 (2003). (b) Tanaka, S., Nishiyama, N., Egashira, Y., Oku, Y. and Ueyama, K. *Mater. Res. Soc.* 775, 41-46 (2003). (c) Tanaka, S., Nishiyama, N., Oku, Y., Egashira, Y. and Ueyama, K. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4854-4858 (2004). (d) Tanaka, S., Nishiyama, N., Hayashi, Y., Egashira, Y. and Ueyama, K. *Chem. Lett.* 33, 1408-1409 (2004). (e) Tanaka, S., Maruo, T., Nishiyama, N., Egashira, Y. and Ueyama, K. *Chem. Lett.* 34, 1148-1149 (2005). (f) Tanaka, S. and Hillhouse, H. W. *Chem. Lett.* 35, 928-929 (2006). (g) Tanaka, S., Tate, M. P., Nishiyama, N., Ueyama, K. and Hillhouse, H. W. *Chem. Mater.* 18, 5461-5466 (2006).
 - 31) Tate, M. P., Urade, V. N., Kowalski, J. D., Wei, T.-C., Hamilton, B. D., Eggiman, B. W. and Hillhouse, H. W. *J. Phys. Chem. B* 110, 9882-9892 (2006).
 - 32) Hillhouse, H. W., Egmond, J. W., Tsapatsis, M., Hanson, J. C. and Larese, J. Z. *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45, 639-643 (2001).
 - 33) Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B. F., Schuth, F. and Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 6, 1176-1191 (1994).
 - 34) Huo, Q., Margolese, D. I. and Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 8, 1147-1160 (1996).
 - 35) Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. and Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9611-9614 (1999).
 - 36) Guan, S., Inagaki, S., Ohsuna, T. and Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5660-5661 (2000).