

## 《 解 説 》

## メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成

西山憲和, 田中俊輔, 江頭靖幸, 奥 良彰\*, 上山惟一

大阪大学大学院基礎工学研究科, \*半導体MIRAI-ASET

薄膜状メソポーラスシリカは通常、浸漬法、ディップコーティング法、スピンコーティング法など液相法より合成されてきた。一方、本研究では、蒸気浸透法と自己集合化を組み合わせた蒸気合成法によりメソポーラスシリカ薄膜の合成が可能であることを見出した。C<sub>12</sub>TAB系界面活性剤を用いた場合、チャンネル状細孔が基板に平行に配向した細孔構造を有する薄膜が得られた。また、両親媒性ブロック共重合体EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub> (F127) を鋳型とした場合、2次元ケージ状細孔構造シリカ薄膜が得られ、液相法で得られる薄膜とは異なる細孔構造を有することが分かった。蒸気合成では、① TEOS の浸透および② TEOS の加水分解・縮合によるシリカネットワーク形成の二つの過程が競争的に進行するものと思われる。シリカネットワークの形成速度が速い場合、層間の膨張は押さえられ短周期構造のものが得られ、逆にシリカ形成速度が遅い場合、長周期構造のものが得られた。周期構造の間隔は、浸透と反応の速度を制御することによって可能であった。本合成法は、合成装置のスケールアップが容易な上、生成物の構造安定性・耐水性が優れているといった特徴を有するため、今後、low-*k*材料、光電子デバイス、分離膜などへの応用が期待される。

## 1. はじめに

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、その結晶構造に基づく均一なマイクロ細孔を有し、その分子ふるい作用を利用した吸着剤や触媒として開発されてきた。さらに巨大細孔径を有するゼオライトの合成に関する研究が多くされてきたが、1.0 nm以上の孔径を有するゼオライトを合成することは未だ困難である。一方、1990年代初めに日本<sup>1)</sup>およびアメリカ<sup>2)</sup>の研究グループから、界面活性剤の分子集合体を鋳型として用いた細孔径2~3 nmの周期的メソポーラスシリカに関する報告がなされた。その後、種々の界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成、ポストシンセシスによる細孔表面の修飾、細孔壁への異種元素の導入、薄膜化などの形態制御、触媒への応用など広範囲な研究がなされた。

薄膜状メソポーラスシリカの報告例は1996年頃

からみられ、様々な手法が提案されている。図1に代表的な合成手法を示す。(a)は粉末状生成物を得る水熱合成を利用した手法で、シリカ源、界面活性剤、酸または塩基触媒を含む溶液に基板を浸漬し、水熱条件下で浸漬した基板の上にシリカを析出させる手法(浸漬法)である<sup>3-5)</sup>。これまでにマイカ、グラファイト、シリカ上にヘキサゴナル構造、キュービック構造をもったメソポーラスシリカ薄膜が得られている。浸漬法では、成膜過程の温度が比較的高いため、高い熱的構造安定性を有するメソポーラスシリカ薄膜が得られている。

しかし、浸漬法はスケールアップ、工業化が困難であるため、その後、ゾルゲル法を利用したより簡便な合成手法が開発された。塗布方法には、(b)ディップコーティング法<sup>6,7)</sup>および(c)スピンコーティング法<sup>8-11)</sup>があり、どちらも室温、大気圧で合成できることが特徴である。シリカ源、界面活性剤、アルコール、酸または塩基触媒を含む水溶液を塗布し、溶媒を揮発させることによって、周期構造体を得る手法である。溶媒が揮発する過程で界面活性剤およびシリケートの濃度が高くなり、基板の上に周期構造体が析出する。ディップコーティング法は、前駆溶

受理日：2005年3月14日

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3

大阪大学大学院基礎工学研究科

e-mail: nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

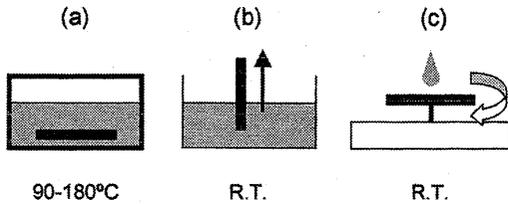


図1 メソポーラスシリカ薄膜の合成方法。(a) 浸漬法, (b) ディップコーティング法, (c) スピンコーティング法

液中に基板を浸漬し所定速度で基板を引き上げるため、溶液粘度および引き上げ速度によって薄膜の膜厚を制御することが可能である。

また、スピンコーティング法は、前駆溶液を回転基板上に滴下・展開し、薄膜を得る手法である。溶液の粘度、基板の回転時間、回転速度によって膜厚を制御することが可能である。ディップコーティングに比べ成膜時間が短く、操作が簡易である。これまでにヘキサゴナル、キュービック構造のメソポーラスシリカ薄膜が得られている。

一方、本研究では、シリカ源蒸気を用いたメソポーラスシリカ薄膜の合成に取り組んできた。本報では、まず蒸気合成の研究のきっかけとなったスピコート膜の蒸気浸透処理について簡潔に紹介し、その後、シリカ源蒸気を用いた新規な合成手法について解説する。

2. スピコート膜の蒸気浸透処理

スピコーティング法は製膜が容易な上、比較的短時間でメソ構造体を得ることができる。しかし、本手法は室温合成であるため、シリカネットワークの形成が十分でなく、焼成過程で薄膜が構造収縮し、周期構造の破壊を引き起こす。そこで、焼成処理前にシリカ骨格の強度を高める手法として、テトラエトキシシラン (TEOS) を用いた蒸気浸透処理を考案した<sup>12,13)</sup>。TEOS 分子は、スピコート膜のシリカ壁に容易に浸透し、強固なシリカネットワークを形成することがわかった。蒸気浸透処理中のシリケートのモビリティは非常に高いと言える。

さらに、この蒸気浸透過程でメソ構造シリカの相変化が起こる場合があることを見出した。界面活性剤/シリケート複合体内部にTEOSが容易に浸透すること、およびナノレベルでの相変化が起こるという2点から、シリカ源蒸気を用いたメソ構造体薄膜

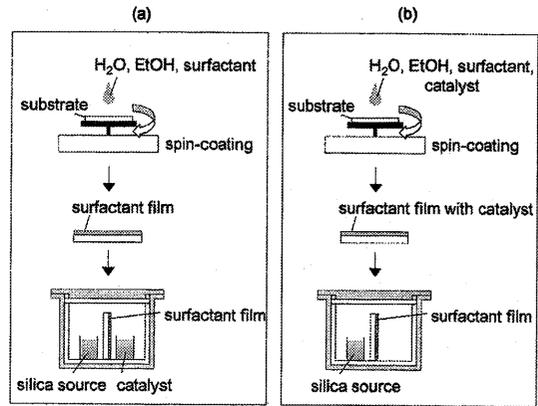


図2 メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成。(a) 触媒を蒸気として供給する, (b) 触媒を界面活性剤溶液に含有させる。

の合成の可能性が示唆された。

3. チャネル状細孔構造を有するシリカ薄膜の蒸気合成

シリカ源蒸気を用いた新規なメソポーラスシリカ合成手法を考案した<sup>14)</sup>。本合成法は、前節の蒸気浸透法と界面活性剤/シリカ複合体の自己集合化を組み合わせた手法である。調製手順を図2に示す。まず、界面活性剤を含む溶液を基板に塗布、乾燥させ、界面活性剤からなる薄膜を得る。手法 (a) では、界面活性剤薄膜をシリカ源蒸気および触媒蒸気 (塩酸あるいはアンモニア) と接触させる。触媒と界面活性剤をあらかじめ混合する手法 (b) も可能である。

本報では、手法 (a) の結果について解説する。図3に蒸気処理過程のXRDパターンを示す。まず、界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド (C<sub>16</sub>TAB) 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唆された。界面活性剤薄膜をTEOS蒸気に接触させると層状構造の面間隔が大きくなり、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。以上の結果より、TEOSの蒸気浸透過程で界面活性剤/シリケート複合体の相変化が起こることが見出された。

蒸気浸透合成では、① TEOSの浸透および② TEOSの加水分解・縮合によるシリカネットワーク

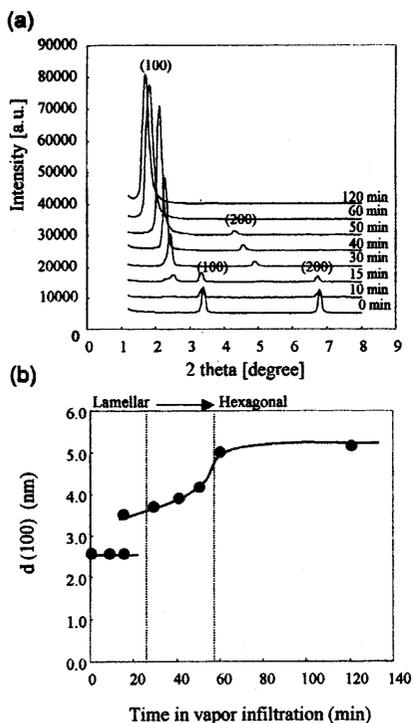


図3 蒸気浸透過程でのシリカ-界面活性剤薄膜のナノ相転移。(a) XRD パターンの時間変化, (b)  $d$  値の時間変化

形成の二つの過程が競争的に進行するものと思われる。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押さえられ、短周期構造のものが得られる。逆にシリカ形成速度が遅ければ、長周期構造のものが得られている。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可能であった。例えば、TEOSの浸透速度は膜厚、シリカ源蒸気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、TEOSの反応速度は温度あるいは触媒の濃度・種類によって制御可能である。図4に種々の温度で蒸気合成した薄膜の面間隔 $d$ 値の蒸気合成温度依存性を示す。高温ほど面間隔が小さくなった。これは、高温でTEOSの反応速度が浸透速度に比べ速くなり、TEOSが十分浸透する前にシリカ骨格が形成されたためであると考えられる。反応速度を速くするほど面間隔 $d$ 値が減少する同様の現象が、反応性の高いテトラメトキシシラン(TMOS)を用いた場合や、アンモニア蒸気を触媒として用いた場合においても確認できた。

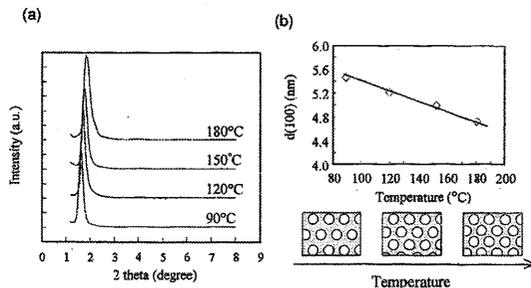


図4 (a) 種々の温度で蒸気合成されたメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン, (b)  $d$  値の温度依存性

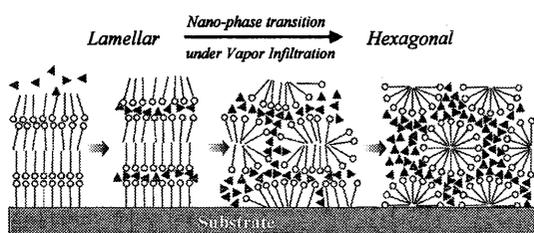


図5 メソ構造シリカ薄膜の形成モデル

蒸気浸透合成によるメソポーラスシリカ薄膜の形成メカニズムは以下のようにまとめられる。概略図を図5に示した。

- ① 界面活性剤分子 $C_{16}TAB$ の集合体が基板上に形成する。
- ② シリカ種が界面活性剤分子集合体の層間に浸透し、界面活性剤/シリカ複合体を形成する。
- 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わかった。

様々な分子長をもつ $C_nTAB$  ( $n=8\sim 18$ )を用い、蒸気合成を行った。それぞれのXRDパターンおよび $d$ 値を図6に示す。 $C_8\sim C_{18}$ まで周期性の高いメソ構造体が得られた。 $d$ 値は界面活性剤の分子長が長くなるにつれ大きくなった。規則的周期構造体の合成が比較的難しいとされる $C_8TAB$ や $C_{18}TAB$ においても周期性の高い構造が得られている。蒸気合成で得られた薄膜の $d$ 値が液相法で得られるメソ構造体よりも大きいことから、シリカ壁厚が大きいこと

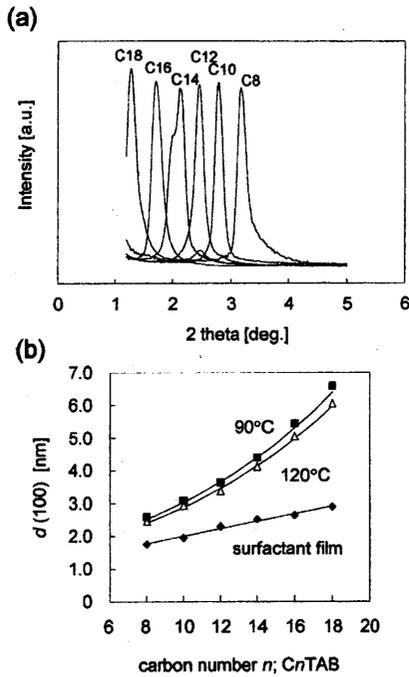


図6 (a)  $C_n$ TAB ( $n=8\sim 18$ ) を用いて蒸気合成したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン, (b)  $d$  値

が推測され, 蒸気合成法の一つの特徴であるといえる。

FTIR スペクトルより, 本手法で合成された薄膜は表面シラノール基が少ないことがわかった。蒸気合成では, 液相合成に比べ高温で反応させるため, 残存シラノール基が少なくなるものと考えられる。そのため蒸気合成で得られた薄膜の水熱安定性は優れていることが予想される。膜の耐熱性, 水熱安定性については次節で説明する。

#### 4. 二次元ケージ状細孔構造シリカ薄膜の蒸気合成

蒸気法においても基板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, メソポーラスシリカの細孔構造や細孔径を制御することが可能である。両親媒性ブロック共重合体を用いることによって,  $C_n$ TAB 系での合成に比べ細孔およびシリカ壁厚の大きな多孔体が形成される。トリブロックポリマー  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  (F127) を鋳型とした薄膜合成<sup>15)</sup>を紹介する。

出発溶液 (F127, エタノール, 水) を基板の上に塗布して得た薄膜は,  $C_n$ TAB 系の場合と異なり, 周

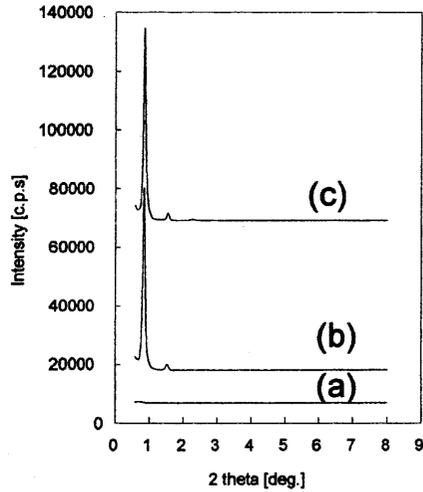


図7 薄膜のXRDパターン。(a) 界面活性剤薄膜, (b) 蒸気浸透後の薄膜, (c) 焼成後の薄膜

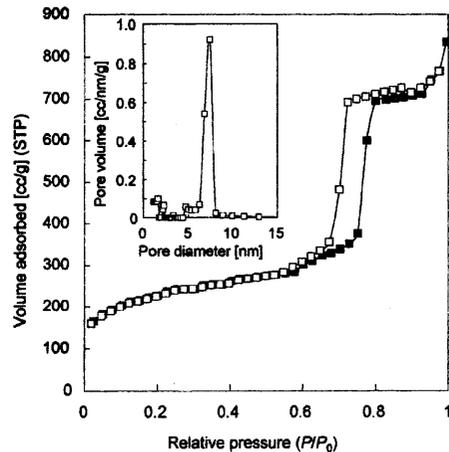


図8 メソポーラスシリカ薄膜の吸着等温線および細孔径分布。(■) 吸着, (□) 脱着

期構造をもたないことがXRD測定から明らかとなった。しかし, TEOS蒸気を浸透させると図7に示すように $2\theta = 0.9^\circ$ 付近 ( $d = 10.2\text{ nm}$ ) に鋭い回折ピークが現れ, 基板に対して垂直方向に極めて高い周期性構造が形成されたことがわかった。また, 界面活性剤除去後も周期性構造は規則性を低下させることなく維持した。

シリコン基板から薄膜部分を剥離し窒素吸着測定を行った。窒素吸着等温線を図8に示す。等温線は, メソポーラス物質に特有のIV型であり, 吸・脱着等

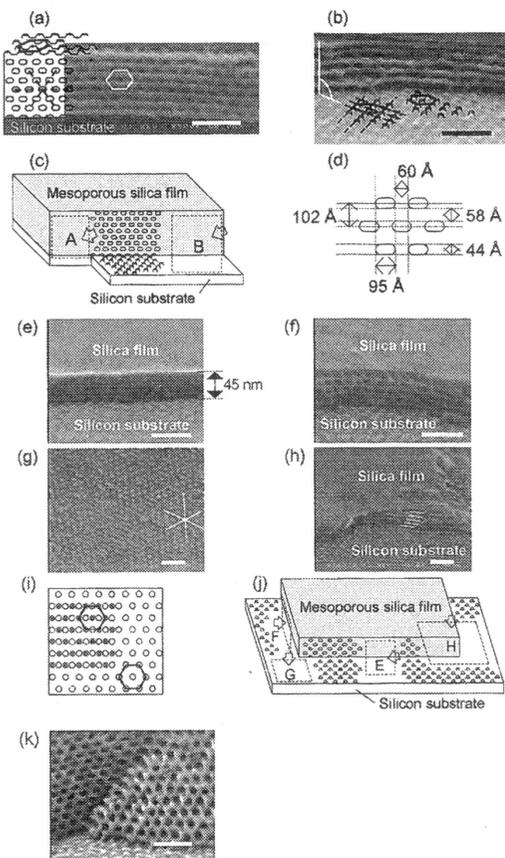


図9 メソポーラスシリカ薄膜のFE-SEM像。(a)~(d) 8層の薄膜、(e)~(j) 5層の薄膜、(k) 10層以上の薄膜、(c),(j) FE-SEM観察に基づく薄膜の構造モデル、(d) 細孔径、(g) 薄膜を剥離した基板、(i) シリカ層間に存在するシリカの柱の配列。スケールバー: 60 nm

温線のヒステリシスが確認された。BJH法により求めた平均細孔径は7.2 nmとC<sub>16</sub>TABの場合に比べ2~3倍の大きさであった。BET比表面積は729 m<sup>2</sup>/gであった。

FE-SEM およびTEM 観察により細孔構造を決定

した。図9にFE-SEM像を示す。薄膜の部位を表す図を併記した。塗布溶液の界面活性剤の濃度を変化させることによって、膜厚を制御することが可能であった。(a)~(d)の膜は、膜厚200 nmでシリカの層8層、(e)~(h)の膜は、膜厚45 nmでシリカ5層、(k)は10層以上の膜である。

薄膜を剥離した後の基板表面にシリカの柱が残っていることが確認された(g)。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、細孔は平面内でつながった2次元ケージ状であることが分かった。(i)に膜上部から見た柱の配列を示す。白丸の位置に柱が存在し、その上下隣の層の柱は黒丸の位置に存在するものと推測される。図(d)に細孔形状およびサイズをまとめた。垂直方向につぶれた楕円形をしており、長径9.5 nm、短径4.4 nmと見積もられた。層状シリカの厚みは5.8 nmであった。また、調製条件によっては、図(k)のように、細孔断面が円形に近いケージ状細孔を有する薄膜も合成可能であった。

形成されたシリカの壁厚は約6 nmであった。このような厚い細孔壁は、ブロック共重合体で調製したメソポーラス物質の典型である。しかし、ここで得られた細孔構造は、蒸気合成特有のものであり、液相法では得られていない。

薄膜の形成過程を調べるため、TEOS蒸気との接触時間を短くしたところ、層間に存在する柱の数が少ない層状構造の薄膜が得られた。このことから、まず、シリカと界面活性剤からなる層状構造が形成し、その後、相変化により層間の柱が形成され、最終的に2次元ケージ状細孔構造になるものと考えられる。

薄膜の耐熱性・水熱安定性を細孔径、細孔容積および $d$ 値で評価した。それぞれの値を表1に示す。400℃、650℃、900℃と高温になるに従い、 $d$ 値、細孔容積は減少した。しかし、その減少率はC<sub>n</sub>TAB

表1 メソポーラスシリカ薄膜の耐熱性および水熱安定性

| treatment conditions | $d$ (Å) | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) | Pore size (Å) |
|----------------------|---------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 400℃, in air, 3 h    | 101     | 729                                  | 1.19                             | 68            |
| 650℃, in air, 3 h    | 99      | 716                                  | 1.15                             | 68            |
| 900℃, in air, 3 h    | 92      | 693                                  | 1.04                             | 63            |
| 180℃, in water, 3 h  | 101     | 726                                  | 1.12                             | 68            |

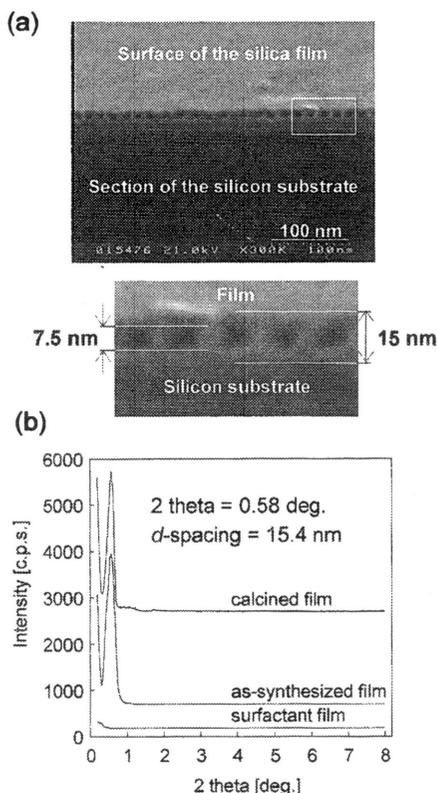


図10 蒸気浸透法による単層薄膜の合成。(a) FE-SEM像、(b) XRDパターン

系で合成した薄膜より小さく耐熱性は高いといえる。XRDパターンのピーク強度に変化はなく、周期構造が900℃においても保持されることが分かった。また、耐圧製密閉容器内で180℃の熱水に3時間置いた薄膜の物性値に変化はみられず、極めて水熱安定性が高いことが分かった。これは、シリカの壁厚が比較的厚いことと残存シラノール基の数が少ないことに起因するものと思われる。通常の液相法で作製された膜に比べ、蒸気合成で得られた膜は、残存シラノール基の数が極めて少ないことをFTIR測定により確認している。

## 5. 単層超薄膜の合成

出発溶液のブロック共重合体の濃度を变化させることで膜厚を制御することが可能である。低濃度のブロック共重合体溶液を調製し、超薄膜の合成<sup>16)</sup>を試みた。図10は生成物のXRDパターンおよび膜断面のFE-SEM像である。膜厚15 nmの単層メソポー

ラスシリカ薄膜が得られた。XRDパターンから確認された $d$ 値と膜厚の値は一致した。この単層超薄膜においても、異なる箇所の断面観察から2次元ケージ状細孔を有することが示唆された。しかし、多層薄膜の構造と異なり、薄膜と基板の接触面が柱ではなくシリカ層になっていることが分かった。これは、界面活性剤の層が十分に薄いため、TEOSの浸透・拡散速度が速く、シリカと界面活性剤分子の複合体のモビリティが高かったためであると思われる。

## 6. おわりに

本解説では、蒸気浸透とナノレベル相変化が同時に起こる気相合成について説明した。本手法は、従来の液相法に比べ、耐熱性・水熱安定性に優れたメソ構造薄膜を合成できる。また、流通法による蒸気が可能となれば、薄膜合成装置のスケールアップが容易となる。

今後、非シリカ系金属酸化物の蒸気合成、細孔壁を構成する無機ネットワークの結晶化、チャンネル状細孔が基板に垂直配向した薄膜の合成などチャレンジングな課題に取り組んでいく。

## 謝 辞

本研究開発は、NEDOからの委託によって行われた。薄膜のFE-SEM観察は、大阪大学GHAS室および川嶋将夫氏の協力を得て行われた。深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996).
- 4) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamich-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 5) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285 (1997).
- 6) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyey, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 7) A. Sellinger, P. R. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A.

- Assink, W. Gong, and C. J. Brinker, *Nature*, **394**, 256 (1998).
- 8) M. Ogawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1996).
- 9) M. Ogawa and N. Masukawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 35 (2000).
- 10) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 1609 (1999).
- 11) P. J. Bruinsma, N. J. Hess, J. R. Bontha, J. Liu, and S. Baskaran, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **612**, 105 (1997).
- 12) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, and K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **14**, 4229 (2002).
- 13) Y. Oku, N. Nishiyama, S. Tanaka, K. Ueyama, N. Hata, and T. Kikkawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **716**, 587 (2002).
- 14) N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, and K. Ueyama, *Chem. Mater.*, **15**, 1006 (2003).
- 15) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, and K. Ueyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4854 (2004).
- 16) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Hayashi, Y. Egashira, and K. Ueyama, *Chem. Lett.*, **33**, 1408 (2004).

---

### Vapor Phase Synthesis of Mesoporous Silica Thin Films

Norikazu Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Yasuyuki Egashira,  
Yoshiaki Oku\*, and Korekazu Ueyama  
Osaka University, \*MIRAI-ASET

Mesoporous silica films have conventionally been prepared by liquid deposition methods such as epitaxial growth, spin-coating, and dip-coating. On the contrary, we have demonstrated a vapor phase synthesis to prepare ordered mesoporous silica films. In this method, the surfactant films were exposed to tetraethoxysilane (TEOS) vapor. We have found nano-phase transition of surfactant-silicate composites under vapor infiltration of TEOS. The phase transition of the nanocomposites under vapor infiltration implies their high mobility in the absence of solvent. The swelling of film thickness and  $d$  spacing was observed under vapor infiltration. In the vapor phase synthesis, selection of surfactant is the most important factor to determine the porous structure similarly to the sol-gel method. Mesoporous silica films with a channel structure were formed when quaternary ammonium bromide ( $C_n$ TAB) was used as a surfactant. The pore channels run parallel to the substrate surface. When triblock copolymer was used as a surfactant, the silica thin films with two-dimensionally connected cage-like mesopores were formed. The mesostructured silica thin films have silicate layers with ordered pillars. The structure of pores of the films is of advantage for next-generation low- $k$  films because the porous structure of the films is isotropic parallel to the film surface. The films show lower concentration of residual Si-OH group compared to the film prepared by a conventional sol-gel method. The films show high thermal stability up to 1200 K and high hydrothermal stability. The vapor-phase synthesis can be applied for organic-inorganic nanocomposites and mesoporous metal oxides other than silica and provides opportunities for the creation of new materials technologies.

Keywords: mesoporous silica, films, vapor infiltration, nano-phase transition, low- $k$