

博士論文

One-Pot Synthesis of Highly Oriented Graphitic
Carbon Nitride Thin Film and Its Applications

(高配向グラフィティックカーボンナイトライド薄膜
のワンポット合成とその応用)

荒添 弘樹

【1】緒言

金属、セラミックと並ぶ三大材料の一つである高分子材料は、工業材料として広く我々の生活に浸透しており、特に高分子薄膜は実用性、汎用性の高い形状の一つである。また、薄膜化することで多種多様な物性を測定することが可能である。そのため、材料の可能性を格段に広げるといふ点から、薄膜化は実用的な観点からだけでなく、学術的にも重要である。例えば、2000年のノーベル賞に輝いた導電性高分子も、白川英樹博士らによる不溶不融のポリアセチレンの薄膜化の成功があったからこそ発見できたものであり、このことから高分子材料における薄膜化がいかに重要かは明白である。

グラフィティックカーボンナイトライドポリマー (CNP) は炭素、窒素からなるヘプタジン骨格をユニットとしたシート状高分子である。炭素と窒素から構成される高分子の歴史は古く、Berzeliusにより合成され、Liebigによって報告された1834年にまで遡るが^[1]、2009年にCNPの光触媒特性が報告されて以来、近年大きな注目を集めている^[2]。しかし不均一系触媒としての報告が著しく増加している一方で、CNPの不溶不融の特性から、従来の方法を用いて薄膜に成型することは非常に困難である。CNPは非常に特異的な構造を有することから、シート構造の配向が揃った透明な薄膜を作製することができれば、CNPの材料特性を最大限に引き出し、従来の不均一系触媒以外の応用へ発展させることが可能である。

本研究では、グアニジン炭酸塩を用いた蒸着重合という成膜法を確立し、透明かつシート構造が高度に配向したCNP薄膜の作製に成功した。さらに、この薄膜を用いて、環境の揺らぎで生じる微視的な湿度変化に応答するアクチュエーターと、可視、近赤外領域で2.0を超える高屈折率及び0.7以上の大きな複屈折を有する光学薄膜を実現した。

【2】高度に配向したグラフィティックカーボンナイトライド薄膜の作製⁽¹⁾

CNPの繰り返しユニットに当たるメレムですら溶解性は非常に低く、また融点がない。そのため、スピコートやホットプレスといった、高分子薄膜を作成する一般的な手法を用いても、CNPの薄膜形成は困難である。CNPの薄膜化が試みられた例として、基板の上で一般的な原料であるジシアンジアミドを加熱する方法が報告されている^[3]。しかしこの手法で作製した薄膜は不透明であり、CNPのシート構造は基板上で配向していない。本研究では、試験管の底にグアニジン炭酸塩を敷き詰め、ターゲットの基板を任意の場所に設置し、蓋をつけて550℃で加熱することで薄膜を作製することに成功した。加熱中、昇華したCNPの中間体がターゲットの基板上に蒸着、さらに基板上で重合が進行することでCNPが薄膜化する。この手法では、一般的な蒸着やスパッタリングのように真空装置等の特別な装置を必要せず、大気、窒素雰囲気下で原料を加熱するだけで簡便に合成することができる。さらに原料としてグアニジン炭酸塩を用いることで、基板に対してCNPシートが平行に配向した薄膜を形成することに成功した。2次元X線回折(XRD)及び1次元面外XRD測定によりCNPシート構造の平行配向を示唆する結果が得られた。2次元XRDイメージでは基板面に対して垂直方向にスポットが確認され、1次元面外XRD測定からはシート間距離に由来するピーク(3.23 Å)であることがわかった。これまでガラス基板、透明電極(FTO)、炭素材料、シリコンウェハー、マイカなどの種々の異なる基板を用いたが、いずれも配向した薄膜の作製に成功している。また基材の形状によらず、板状のものから球体のもので、様々な形状に薄膜形成が可能である。

【3】環境の揺らぎを感知して自律的に駆動し続けるアクチュエーター⁽¹⁾

体温や腕の振りなどを電気エネルギーに変換し、動き続ける時計が開発されている。このように、身の周りのありふれた環境からエネルギーを取り出し、オンサイトで利用する技術の開発は、持続可能社会の実現に向けた重要な課題の一つである。湿度の変化、湿度の差を運動エネルギー、電気エネルギーに変換する材料は過去にも報告されていたが、その応答は遅く、また非常に高い湿度条件を必要とするため、ありふれた環境から生じたわずかなエネルギーを取り出すことは困難である^[4]。本研究では、一般の湿度計では検知できないような、微少で局所的な湿度の揺らぎを駆動力として屈伸運動を繰り返す薄膜アクチュエーターの開発に成功した。蒸着重合でガラス基板上に得られた CNP 薄膜は、70 °C の水に浸しておくことでガラス基板から容易に剥離し、自立膜を得ることが出来た。特定の条件でガラス基板上に作製した薄膜は、基板から剥離後、相対湿度 (RH) の変化に対して応答するアクチュエーターとなることを見出した。

これは薄膜の形状が薄膜に吸着している水分子の量によって決まっていることを示唆しており、熱や光などの水の脱着を引き起こす刺激に対しても応答することがわかった。そこで、薄膜の駆動に寄与する水分量を検証するために、湿度一定 (26 ± 2%) のもと、20 °C から 40 °C まで変化させた時の水の吸脱着量の定量を水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定法により試みた。その結果、大きな薄膜の動きでさえ、わずか 680 ng の水の吸脱着で駆動されていることがわかった。

一般的に、バイモルフ構造、または面外 (厚さ) 方向に非対称な構造を有する薄膜はアクチュエーター特性を示すことが知られている。そこで、機械的に薄膜を斜めに切削することで薄膜の厚さ方向の XPS プロファイル調べたところ、薄膜の成長面ほど 1, 2 級のアミノ基に対応するピーク比率が大きく、未反応のアミノ基が多く存在していることが示唆された。同様に、得られた薄膜を斜入射 XRD により厚さ方向に関するシート間距離のプロファイル調べたところ、薄膜の成長側に行くほど、シート間距離が広がっていることが明らかとなった。これらの結果より薄膜の成長面は基板面に比べて秩序性が低く、重合度が低いことが示唆された。未反応のアミノ基が多い成長面ほど水素結合により水分子の吸着量が多くなり、薄膜両面での膨張率の差を生み出し、異方的な屈曲運動を示したと考えられる。特筆すべきは、水分子が膜内部にまで侵入することができず、膜厚方向の膨潤がほとんど起こらないという点である。得られた CNP 薄膜を 1 時間浸水させた後の膜厚と、シート間距離に由来する XRD パターンの変化を観察したところ、どちらも浸水前と後で明確な変化は見られなかった。つまり、多くの水の吸脱着は薄膜の表面近傍で起こり、かつ膜厚方向への膨潤が殆どないために、極小の水の吸脱着でも効率良く運動エネルギーに変換できると推察される。極少量の水の吸脱着だけで駆動することが可能なため、その応答スピードは非常に早く、365 nm の光を照射することで水分子を薄膜から取り除くと、照射してからわずか 50 msec という速さで CNP 薄膜 (2 mm x 5 mm) はロールアップした。また、高速で光に応答するだけでなく、軽量かつタフな薄膜 (複合弾性率: 12GPa, 硬さ: 1 GPa) であるため、薄膜の成長面が下になるように膜を置き、光を照射すると、上方に向かって膜厚の 10000 倍の高さまでジャンプすることが確認された。

薄膜の周囲に水滴など何もない状態でも、環境に存在する湿度の揺らぎによって薄膜は小さい屈伸運動を繰り返すが、薄膜近くに水滴を置くことでその動きはより促進されることがわかった。そこで、このような小さな環境の変化を駆動力として一方向に移動するアクチュエーターの作製を試みた。一端に金を蒸着した薄

膜を成長面が下を向くように水滴の近くに置いたところ、繰り返し屈曲運動をし、一方向に移動することが明らかとなった。金が蒸着された部分では薄膜成長面からの水分子の吸脱着が阻害されるため、微小な水分にはほとんど応答なくなり、非対称な動きを実現することができた。

【4】 高度に配向したことによって実現された 2.0 を超える高屈折率と 0.7 以上の複屈折⁽²⁾

高屈折率材料は発光ダイオード、太陽電池などの光学デバイスや多層膜干渉による構造色など、広い光学分野において用いられている。Lorentz-Lorenz の式より、高分子材料の屈折率は光学媒体を構成する高分子ユニットの数密度と分極率に正の相関が有ることが知られている^[5]。分極率は分子デザインにより決まるため、分極率が高い硫黄原子などの官能基を多く導入することで屈折率を向上できることが知られている^[5]。また近年、数密度を大きくすることで屈折率を向上する手法も報告されはじめている。例えば、高分子鎖間で水素結合を形成するような分子設計をすることで数密度を高め、硫黄元素を含まない材料でありながら屈折率 1.8 を超える値を実現している^[6]。このように有機材料は目的に合わせ材料の分子設計を調整できる所にメリットがあるが、従来の高分子材料の設計指針では屈折率 2.0 に到達できず、有機材料でより大きな屈折率を実現するためには今までにない新しい材料の開発が不可欠である。本研究では、蒸着重合により作製された CNP 薄膜が、可視、近赤外領域で 2.0 を超える面内方向の屈折率を有することを発見した。エリプソメトリーにより窒素雰囲気下で無塩ガラス基板上に作製した薄膜の屈折率を測定したところ、面内方向の屈折率は可視領域から近赤外領域 ($420 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$) において、2.76 ~ 2.14 と非常に高い屈折率を示した。なお、平均二乗誤差は 4.359 であった。また同時に重要な点は、高度に配向した CNP 薄膜では、面内方向と膜厚方向において分極率に異方性があるため、高度に配向した CNP 薄膜では複屈折 (光学的 1 軸性、負の C プレート) を示す点である。最小単位であるメレムの分極率を計算したところ、分子面内方向に対応する二つの軸の分極率がそれぞれ $34.663 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$ 、 $34.624 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$ 、分子面に垂直な方向に対応する軸の分極率が $12.758 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$ となった。実際、膜厚方向の屈折率は可視領域から近赤外領域の波長で 1.53~1.43 であり、面内方向に比べて低い値であった。よって複屈折の符号は負であり、絶対値は $0.71 < \Delta n < 1.22$ であった。この絶対値は方解石、酸化チタン、高分子薄膜などの報告されている値の中で最も高い値である。このような屈折率、複屈折を示したのは、薄膜内で CNP のシート構造が高度に配向し、高い面内方向の分極率及び高い数密度を達成することができたためであると推察される。この破格の複屈折は偏光分離膜への応用などが期待できる。例えば誘電体多層膜のような偏光分離では何重にも層を重ねなければならないため、多くのプロセスを必要とし、それに伴いコストも高くなるという問題点がある。しかし本研究の CNP 薄膜のような高い複屈折を有する薄膜を用いれば非常に少ない層でも十分に偏光を分離することが可能であり、低コスト化などが期待できる。

また面内の屈折率が高い材料は干渉色による呈色としての応用が期待できる。薄膜干渉は膜の上面 (空気仮面) と下面 (基板界面) で反射される光の足しあわせであり、強められる波長は二つの反射光の光路差に依存する。この時、光学媒体の屈折率が非常に高い場合、薄膜干渉の角度依存性は大きく減少する。光学媒体に光が照射された時、p 偏光は透過されやすく反射光は主に s 偏光からなることが Fresnel の式によりよく知られている。そのため、反射光は s 偏光に影響を与える屈折率、つまり CNP 薄膜の面内方向の屈折率

が大きいほど干渉色の角度依存性は低くなる。実際ゲルマニウム基板上に作製した CNP 薄膜の反射スペクトルの角度依存性を測定したとる、最も強く反射されている波長のピークトップ (500 nm 前後) は 20° から 75° まで変えても 31 nm しか変化しなかった。また得られた反射スペクトルから CIE 表色系へ変換したところ、各角度において緑色の範囲であり、広い視野角を有することが示唆された。モルフォ蝶など、微細構造からなる構造色は角度依存性が小さいことが知られているが、人工的に再現するには複雑なプロセスを必要とする。一方で、CNP 薄膜のように非常に大きい屈折率を有する薄膜の干渉色は、薄膜を形成するだけで同様の効果が得ることができる。角度依存性の小さい干渉色の応用の一つとして炭素材料の呈色があげられる。炭素材料、特に炭素繊維は非常に軽く、丈夫な材料であるため、車や飛行機のボディなどに用いられ始めているが、最近では家具やスポーツ用品などの分野でも注目を浴びている材料である。しかし、その炭素材料の黒色から製品は黒色であり、呈色には色のついた異なる繊維を混ぜるか、染料や顔料をコーティングするのが一般的である。しかし、どちらの手法でも炭素繊維本来の黒色により明るい呈色を実現できず、黒ずんだ色となるのがほとんどであり、時には繊維独特の意匠性を失ってしまう場合がある。CNP 薄膜コーティングされた炭素材料は、高屈折率からなる干渉色により鮮やかで均一な色を示した。さらに編み込んだ炭素繊維上にも直接コーティングすることが可能であり、意匠性を失わないことが確認できた。また大気下で高温加熱しているにもかかわらず、蒸着重合後でも炭素単繊維の引っ張り強度は全く変化しなかった (引っ張り強さ: 0.12N, 伸び率: 1.7%)。このようなフレキシブルな基材の上でコーティングする場合、結晶性を示す三次元材料に比べて二次元材料は柔軟性を保持できるというメリットがある。実際にコーティングした炭素繊維を曲げたり捻ったりした後に走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を試みたが、炭素繊維上の CNP 薄膜にクラックや剥離は観察されなかったため、柔軟性、密着性は高いと考えられる。炭素繊維のような形状の基材にも直接 CNP 薄膜を形成できる本研究の蒸着重合を用いることで、従来の炭素材料の呈色の課題を克服し、鮮やかな呈色を実現することに成功した。

【5】 結言

高度に配向し透明性を有する CNP 薄膜を開発に成功し、またその薄膜を用いてアクチュエーターへの展開や高屈折率、複屈折を用いた光学的応用を達成した。いうまでもなく、これらの特異的な物性は高度に配向した CNP 薄膜だからこそ実現できた物性であり、従来の粉末や、報告されている手段で作製されたような粉末に近い薄膜では実現不可能である。これらの研究成果は本研究で開発された CNP 薄膜の応用の一部に過ぎず、今後 CNP 材料の電子材料へのさらなる応用展開など、ブレイクスルーとなる技術になることが期待される。

【6】 参考論文

- [1] (a) A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908. (b) Liebig, J. V. *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 1–47.
- [2] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [3] F. Yang, M. Lublow, S. Orthmann, C. Merschjann, T. Tyborski, M. Rusu, S. Kubala, A. Thomas, R. Arrigo, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, *ChemSusChem*, **2012**, *5*, 1227–1232.
- [4] M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson, R. S. Langer, *Science* **2013**, *339*, 186–189.
- [5] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 1915–1929.
- [6] T. Kotaki, N. Nishimura, M. Ozawa, A. Fujimori, H. Muraoka, S. Ogawa, T. Korenaga, E. Suzuki, Y. Oishia, Y. Shibasaki, *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 1297–1308.

【7】 発表論文

- (1) H. Arazoe, D. Miyajima, K. Akaike, F. Araoka, E. Sato, T. Hikima, M. Kawamoto, T. Aida, *Nat. Mat.* **2016**, *15*, 1084–1089.
- (2) H. Arazoe, *et al. to be submitted.*