

論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏 名 荒添 弘樹

【1】緒言

高分子材料は広く我々の生活に浸透しており、特に薄膜はその中でも実用性、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り、材料の可能性を格段に広げるといって学術的にも重要である。例えばノーベル賞に輝いた導電性高分子も、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り、CNP の光触媒特性が報告されて以来大きな注目を集めている。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 が不溶不融のため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、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と考えた。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

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では CNP の薄膜形成は困難である。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 °C 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

ットの基板の上に蒸着、さらに基板上で重合が進行することで CNP が薄膜化する。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。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。

【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

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、身の周りの環境からエネルギーを取り出し、その場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。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。

特定の条件でガラス基板上に作製した薄膜は、基板から剥離した後、湿度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 ($26 \pm 2\%$) のもと、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 プロファイルを調べたところ、薄膜の成長面ほど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。未反応のアミノ基が多い成長面ほど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すことで異方的な屈伸運動を示したと考えられる。また得られた 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。

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。そこで薄膜の一端に水分子の吸脱着を阻害するように金を蒸着し、水滴の近くに蒸着した薄膜を置いたところ、繰り返し屈伸運動をして一方向に移動することが明らかとなった。

【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

高屈折率材料は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。分極率が高い硫黄原子を構造に導入する、水素結合により数密度を大きくするなど、様々な屈折率を向上させる手法が報告されてきたが、従来の高分子材料の設計指針では屈折率 2.0 を超えることは困難である。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。エリブ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。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、複屈折 (光学的 1 軸性、負の C プレート) を示す点である。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固体材料の中で最も高い値である。このような高い屈折率、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。このように大きな複屈折は偏光分離膜の低コスト化などが期待できる。

また面内方向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。反射光は CNP 薄膜の面内方向の屈折率に大きく影響を受け、また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ころ、500 nm 前後にあるピークは 20° から 75° まで入射角を変えても 31 nm しか変化しなかった。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、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類似の効果を得ることができる。角度依存性の小さい干渉色の応用の一つとして炭素繊維の呈色があげられる。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、他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、明るい呈色は困難であり、ほとんどが黒色の製品となってしまう。しかし、CNP 薄膜で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。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。