

学位論文概要

題目 蒸気吸着偏光解析法による超高感度ピコスケール空間評価法の確立
(Establishment of the high-sensitivity evaluation methods for pico-scale space
by ellipsometric porosimetry)

氏名 吉本 茂

分子やイオンに対する選択性や透過性などの機能を付与した多孔質材料は、分離・精製、吸着・貯蔵、電力、医療など様々な分野で応用されている。これら材料の機能を革新的に向上させるためにはサブナノからシングルナノスケールの細孔構造の精密制御とそれを分析、評価する技術が必要不可欠になっている。さらに、微細化、薄膜積層化された部材の分析においては、試料量の確保が困難であったり、基板上の試料を直接測定する必要があったりなど、それぞれの形態に即した高感度解析技術が求められている。

本研究では、薄膜の屈折率の高感度分析ができる分光偏光解析法に注目し、独自開発した雰囲気制御システムと組み合わせることにより、サブミクロン厚の多孔質薄膜における蒸気吸着/吸着等温線の計測技術の確立を目指すとともに、同技術による細孔構造解析への応用研究を目的とした。ピコスケールの空孔構造に対し、低速陽電子消滅寿命法（低速 PALS）と EP を相補的に用いることで、空孔サイズと空孔量を定量的に議論した点が本研究の独創的な点である。

同技術は、ヒートステージを搭載した偏光解析部と雰囲気制御部からなる。吸着質の相対圧力は溶媒ラインと希釈ラインの流量比で制御され、その時の吸着量は屈折率から Lorentz-Lorenz の式に基づいて算出される。同技術は、吸着量を圧力計や天秤で計測する従来手法と比較して、推定で 1000 分の 1 のサンプル量での吸着量測定を可能とする。

本論文は全 7 章で構成されている。第 1 章では、空孔構造評価における現状の課題について解説し、本研究の位置づけを示した。第 2 章では、開発した EP と薄膜の空孔構造を評価可能な低速 PALS について述べる。第 3 章では、EP の妥当性を評価するため、サブミクロン厚のメソ多孔質シロキサン系膜を用いて検討した。EP による吸着等温線から BJH 法に基づいて解析した空孔径分布の最頻値と、クリプトン吸着法により観測された空孔径、低速 PALS で観測した α -Ps 寿命から見積もられた空孔径の一致を示すことで、開発した技術の妥当性を示した。第 4 章では、ミクロ孔を有するシリカ薄膜の研究では、異なる吸着質を用いた EP により、ピコスケールの空孔構造に起因する開孔率と全空孔率を評価した。低速 PALS で観測した空孔サイズと D-SIMS で観測した D 浸透性を相補的に用いることで、バリア性などの機能発現に関わる空孔構造を明らかにし、EP の有用性について示した。第 5 章では、成膜プロセスパラメータの異なるシリカ薄膜について、構成する細孔構造の高温焼成効果や経時安定性についても調査した。時間経過により空気中の水分の影響により、膜が緻密化すること、熱処理がシリカ膜のサブナノスケール空孔構造の構造的不均一性を上昇させることが明らかとなった。第 6 章では、本測定システムの雰囲気に依存した膜厚を観測できる機構を活かし、固体高分子形燃料電池電解質に利用されるナフィオン[®]の超薄膜化によるナノスケール構造の変化を熱膨張率および水収着等温線を評価することで調査した。超薄膜化により、疎水性主鎖の運動性は上昇するが、親水性側鎖が表面に局在化し、水分子クラスターの成長は抑制され、水収着量が減少することを明らかにした。第 7 章では、以上により得られた結果を総括し、EP 技術について包括的に述べる。