

メソポーラスシリカ水熱合成反応のin-situ

中性子散乱による反応機構解明

利用者 越村伸夫、野間敬、伊藤英之助、渡辺智大
 所属 キヤノン株式会社

1. はじめに

界面活性剤の自己組織化によるメソポーラスシリカ膜は、その高い透過性やマクロスケールでの周期構造により、将来の電気、光学的分子デバイスとして期待されている。最近になって、Miyataらは、3次元ヘキサゴナル構造（空間群：P63/mmc）を持つメソポーラス構造を持つ薄膜の合成に成功し、その形成モデルとして2次元ヘキサゴナル構造が比較的早い段階で3次元ヘキサゴナル構造へ転移すると考えた。昨年度、SANS-J-IIIにて、水熱合成による溶液中でのメソポーラス薄膜形成過程を、中性子小角散乱を用いてその場観察を行なった。その結果、水熱反応スタート後、メソ構造に起因する散乱ピークが発達していく様子が観察できたが、溶液からの影響も大きく残っていることがわかった。以上の結果を考慮し、本研究では、反应用石英ガラスセルの設計見直しをし、基板枚数も増やすことにより、溶液からの散乱を低減させ基板上に形成されたメソポーラス構造体をより精密に測定を行なうことを目的とした。

2. 実験方法

実験は原研JRR-3のSANS-J-IIで行なった。波長は0.65nmを用いて、サンプル - 検出器間距離2.35mでqレンジ0.14nm⁻¹ ~ 1.16nm⁻¹の範囲で測定を行なった。ポリイミド塗布シラビング処理した200mm厚のシリカガラス基板を従来の5枚から8枚に増やし、未処理のガラス基板をスペーサーと導入してセル中の空間体積を小さくした。ビーム径8mmであることを考慮し、十分な散乱強度が得られるように、反应用石英セルサイズを10mmx10mmx45mmに拡大し、このセルにガラス基板を立てて設置した。前駆体溶液は、界面活性剤Brij56 0.012、Brij58 0.006、テトラエトキシラン 1.0、重水 396、塩酸 12.2のモル比で混合したものをを用いた。測定温度は、60 とした。

3. 実験結果

60 で水熱合成反応をスタートしたところ、開始後8分間は変化があまり見られず、low-q側の溶液散乱（図1）によるブロードバンドが出現した。その後、9分後から20分後にかけては、図2に示すように、low-q側にあった散乱強度が激減し、q=1.05nm⁻¹（周期6.0nm）に鋭いピークが現われはじめた。その後も測定を続けたが、図3に示すように、q=1.05nm⁻¹（周期6.0nm）のピークはさらに鋭く安定したピークとなり、変化はほとんど見られなくなった。反応終了後、シリカガラス基板をセルから取り出し測定したが、前回の実験時には確認できた基板上のメソ構造体に起因する2次元散乱パターンは確認できなかった。別のシリカガラス基板のスタックを用いて測定も行なったが、結果は同じであった。

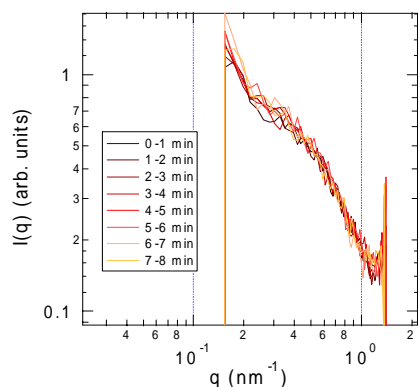


図1 反応開始から8分後までのqプロファイル変化

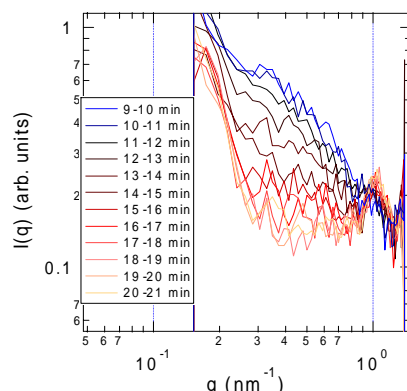


図2 反応開始後9分～21分までのqプロファイル

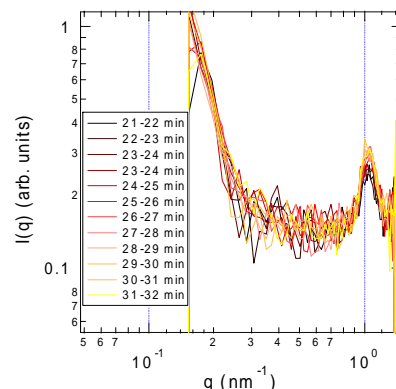


図3 反応開始から8分後までのqプロファイル変化

4. まとめ

本実験では、基板上に形成されたメソ構造体の散乱を得ることはできなかったが、溶液中に浮遊するポーラスシリカの形成過程を時分割で測定する事に成功した。今後は、基板のラビング処理を再度行ない、本実験で得られたポーラスシリカの散乱プロファイルを参照データとし、基板上に形成されるメソポーラス構造と溶液中に浮遊するポーラスシリカを区別する方法を検討する必要がある。

【参考文献】 Miyata et al., Nature Materials, 3, 651 (2004)