

京都大学	博士 (工学)	氏名	鈴木 一博
------	---------	----	-------

論文題目	3次元フォースマッピング法による固液界面の分子スケール構造物性評価
------	-----------------------------------

(論文内容の要旨)

近年、固液界面が注目されている。低コストでのデバイス製作という利点から、液体を基板上に滴下し配線やトランジスタを作製する研究が、プリンタブルエレクトロニクス分野で行われている。その際、液体の基板への濡れ性の制御が重要となるが、濡れ性は親疎水性、あるいは固液界面近傍に形成される溶媒和構造や電気二重層と深く関連する。電気二重層は液中で帯電した表面近傍に対イオンが引き寄せられ、バルク中よりイオン濃度が高い領域を形成し、電気エネルギーを蓄えることが可能であり、それを利用した蓄電デバイスの研究も盛んに行われている。こうした溶媒和構造や電気二重層の評価にはこれまで X 線反射率測定やゼータ電位測定等が使用されているが、それらの手法ではナノスケールの局所的な評価は不可能であり、真にナノレベルでの空間分解能で評価する手法の確立が望まれている。本論文は液中動作周波数変調検出方式原子間力顕微鏡(液中FM-AFM)を用いた固液界面での溶媒和構造と電気二重層の評価に関する研究成果であり、全5章で構成されている。

第1章では本研究の背景と研究目的について述べている。固液界面の重要性とその評価手法になり得る走査型プローブ顕微鏡に関して説明するとともに、研究目的を親水性基板上の水和構造と疎水性基板上のその差異を明らかにすること、及び固液界面に形成される電気二重層をナノスケールで評価する手法を開発することとしている。

第2章では水溶液環境下の表面間に働く三種類の力に関して詳細に述べている。一つは van der Waals 力であり、表面間の電場の揺らぎに起因する力である。二つ目の力は電気二重層力と呼ばれる力であり、水溶液中で帯電した表面に形成される電気二重層が他の表面に接近すると働く力である。この電気二重層力はマクスウェルの応力と浸透圧力に起因する力であり、その大きさは両表面の表面電荷密度や表面電位に依存する。van der Waals 力と電気二重層力の和は DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek)力と呼ばれ、その力を取り扱う理論を DLVO 理論という。三つ目の力は溶媒和力である。固液界面の溶媒分子密度は溶媒分子の自由エネルギーが最小になるような構造(溶媒和構造)となる。この溶媒和構造が形成されている固定された表面に十分に小さい他の表面が接近し、その構造が破壊される時、溶媒和構造の自由エネルギーを変化させるために必要な力が表面に働く。その力の変化は固定された表面上の溶媒和構造を反映しており、接近距離と力の関係を考慮すると、ピーク間距離が溶媒分子径程度の振動的なフォースカーブが得られる。従って、本章で述べた力は溶媒和構造評価と電気二重層の評価の際に本質的に重要となる。

第3章では、液中 FM-AFM の測定原理と 3次元フォースマッピング法について述べている。探針-試料間相互作用を検出する際に使用されるカンチレバーはその共振周波数で励振される必要がある。その励振方法には圧電励振法と光熱励振法があるが、両者のカンチレバーの励振スペクトルは互いに異なる。どちらの方法が正確な力の検出に適しているかを判定するため、カンチレバーの共振周波数シフトカーブ測定と自励発振系の伝達関数の解析をそれぞれの励振方法において詳細に行った結果、光熱励振法の方が優れていることが判明した。こうした正確な力の測定により、第2章で述べた水和構造評価や電気二重層の定量的な評価を行うことができる。

第4章では親水性基板の muscovite mica 上の水和構造と疎水性基板である graphite 上のそれを比較した結果について述べている。フォースマッピング測定を行った結果、前者での水和構造は muscovite mica の表面構造に依存した面内方向に規則的な構造であることが示された。一方、graphite 上においても基板に垂直方向に水和構造が確認されたが、面内方向には一様な水和構造が形成されることが確認され、水分子が強く吸着するサイトが graphite 上には存在しないことを示唆した。graphite の格子定数は muscovite mica のその約半分の 0.25 nm と極めて小さいことと、探針-graphite 間の相互作用が小さいことからこれまで液中 FM-AFM による原子分解能観察は困難とされてきたが、カンチレバーの振動振幅を十分小さくすることにより graphite の原子分解能観察が可能であることも記述している。

第5章では界面活性剤分子が graphite 上に形成するミセル構造上の電気二重層評価とミセル表面上の電荷密度分布計測に関して述べている。分子構造が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ と表わされるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の水溶液の濃度がある濃度以上となると、その水溶液中の graphite 上に半円筒構造状のミセルが形成されることが知られている。その構造の表面を構成するスルホ基からは Na^+ イオンが解離し、その表面は負に帯電し、電気二重層を形成する。従って、半円筒構造表面に接近した探針には電気二重層力が働く。SDS 水溶液/graphite 界面近傍で 3次元フォースマッピング測定をすることで、SDS の半円筒構造を明瞭に確認出来ること、さらに、DLVO 理論を用いたフォースマップの詳細解析により、SDS の半円筒構造表面上の表面電荷密度分布評価も可能であることを示した。半円筒構造の山部の表面電荷密度より谷部のそれの方が小さいことから、隣り合う半円筒構造間の静電的な反発力を小さくしていると考えられる。さらに、半円筒構造表面近傍における探針に働く力のフォースカーブ測定により、その減衰長とイオン濃度の関係が、理論値と一致することも述べている。

第6章では本論文の結論を述べた後に、本研究に関する今後の展望に関して述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は液中動作周波数変調検出方式原子間力顕微鏡(液中FM-AFM)による固液界面の分子スケール構造物性評価に関する研究成果である。得られた主な成果を以下に列挙する。

- (1) 液中FM-AFM で用いられる光熱励振法と圧電励振法におけるそれぞれの周波数シフトカーブ測定と自励発振ループ内の各要素の伝達関数の詳細解析により、光熱励振法の方が探針に働く力の精密測定にはより有効であることが示された。
- (2) 親水基版である muscovite mica 上の水和構造と疎水基板である graphite 基板上のそれを比較した。muscovite mica 上の水和構造は基板表面の構造に依存し、面内方向に構造を持つ水和構造が形成される。一方、graphite 基板上の水和構造にも基板に垂直方向には水和構造が見られるが、面内方向には一様な水和構造が形成されることが示された。
- (3) 液中FM-AFM を用いた graphite の原子分解能観察は、graphite の格子定数が muscovite mica のその約半分であること、また探針-graphite 間相互作用が非常に小さいという理由からこれまで困難であった。本論文ではカンチレバーの振動振幅を十分小さくすることにより、原子分解能観察が可能となることを初めて示した。
- (4) ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液/graphite 界面近傍に形成される SDS 分子のミセル構造上で、3次元フォースマッピングを観測することにより、その構造が半円筒であることを明瞭に示す結果が得られた。さらに、DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek)理論を用いたフォースマップの詳細解析により半円筒構造のナノスケール表面電荷密度分布評価にも成功した。

以上述べたように、本論文はナノサイエンス及びナノテクノロジー分野で基盤となる固液界面での現象に関し、液中 FM-AFM 測定を行うことによりその分子スケールでの構造物性を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。