

論文の内容の要旨

論文題目 光触媒による非接触酸化の機構解明と光触媒リソグラフィーへの応用

氏名 久保若奈

緒言

酸化チタン(TiO_2)薄膜は紫外光を吸収し活性酸素種を生成することが知られており、これまでに一部の化学種、おそらくは活性酸素種が気相を拡散し、酸化チタンから離れた芳香族、脂肪族炭化水素を CO_2 まで分解すること(非接触酸化)そして直接反応する活性種はヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)のような強い化学種である可能性が高いことがわかっている。しかし、その反応機構はまだ解明されていない。これを解明することは、応用を検討する上でも、また従来の接触型光触媒反応の機構を考察する上でも重要である。そこで、本研究は気相における非接触酸化機構の解明を目的とした。また、非接触酸化反応の際に光照射領域の制御を行うことにより、固体表面のパターニング(光触媒リソグラフィー法)に応用することも目的とした。

実験

基板上に作製した TiO_2 膜と別に用意したプローブを厚さ 12.5 – 100 μm のスペーサーを挿んで向かい合わせ、光照射をして実験を行った(Fig. 1)。プローブにはガラス基板に固定化したオクタデシルトリエトキシシラン(ODS)膜、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン(HDFS)膜などを用いた。非接触酸化後は水接触角を測定した。

パターニングの際は、 TiO_2 付きフォトマスクを用いた。光照射後は生じたパターンに霜を付着させ、顕微鏡で観察を行った。

結果と考察

1. 光触媒リソグラフィー法の開発

まず、非接触酸化反応の際、フォトマスクを TiO_2 基板の裏面に載せ光照射を行った(フォトマスク/ガラス/ TiO_2)。その結果、線幅 500 μm の親水/疎水パターンの作製に成功し、非接触酸化を光触媒リソグラフィー法に応用できることが確認された。次に、解像度を高めるため、ガラス基板上にフォトマスクを形成し、その上に TiO_2 膜を塗布した、ガラス/フォトマスク/ TiO_2 という構成にすることで、光の散乱や回折の影響を抑制し、数 μm 程度の解像度を得ることに成功した(Fig. 2(b))。

次に、 TiO_2 膜と基質との距離を 12.5 μm から 100 μm に拡大した。しかし、解像度の低下は見られなかった(Fig. 2(c))。また、親水/疎水コントラストの増大と非接触酸化の加速を試みるために、被処理基板に超撥水膜を用いてパターニングを行った。その結果、同じ処

理時間でもコントラストの大きな超撥水/親水パターンを得ることに成功した (Fig. 3)。このように、光触媒リソグラフィー法によって作製した親水・疎水パターンに機能性分子や微粒子、細胞などを修飾すれば、バイオセンサーやケミカルチップ、電子回路などの作製が可能になる。光触媒リソグラフィー法ではフォトレジストを用いずに非接触でパターンニングできるため、工程数が少なく、基板やフォトマスクを傷めにくい。このため、実用化が期待されている。

2. 二重励起機構

光触媒リソグラフィー法の検討を進めていく中で、解像度がTiO₂膜と被処理基板間の距離に依存しないことが判明した。これはつまり、TiO₂から拡散する化学種と光の両方がそろった領域でのみ、非接触酸化が進行することを示唆する。そこでこれを確認するため、Fig. 4 左側で示すような、ガラス/TiO₂/フォトマスクという構成で光照射をTiO₂側から行ったときと被処理基板側から行ったときに得られたパターンを比較した。結果をFig. 4 右側に示す。ギャップが 12.5 μmの時は (Fig. 4(a,c))、どちら側から照射しても明確なパターンが得られた。しかし、ギャップが 100 μmの場合は(Fig. 4(b,d))、TiO₂側から光照射を行ったときのみパターンが得られた。この結果より、非接触酸化反応においてTiO₂のみならず拡散化学種または被酸化基質のいずれかの光励起が必要であるという、二重励起機構の関与が示された。

本実験においてプローブとして用いたODSのアルキル鎖は、やはり本実験で用いた波長 200 nm以上の光では励起しにくいと考えられることから、光励起が必要なのは拡散化学種である可能性が高い。このことに基づき、光触媒上で生成したH₂O₂が被処理表面付近で光励起され、生じた短寿命の・OHにより基質が分解されるなどの仮説を提案した (Fig. 5)。

3. 様々な光触媒による非接触酸化

このように、光触媒上で生成したH₂O₂が非接触酸化機構において重要な役割を果たしているならば、様々な光触媒による非接触酸化活性とH₂O₂生成能力に相関があるはずである。しかし、これまではTiO₂以外の光触媒による非接触酸化を確認していなかった。そこでまず、アナターゼTiO₂以外の光触媒でも非接触酸化が進行するか確認を行った。用いた光触媒は酸素欠損型TiO₂、WO₃、ZnO、金属担持TiO₂や金属担持ZnOなどである。その結果、活性の差はあるものの全ての光触媒において非接触酸化反応が進行することが確認された。特にPt担持TiO₂による非接触酸化では、通常のTiO₂膜を用いた場合と比較して 10 倍程度の活性向上が確認された。

次に非接触酸化反応によって酸化できる物質について調査を行った。結果をTable 1 に示す。非接触酸化反応における、様々な物質の酸化されやすさがODS > Cu > PS > Si > Ag > PVDF >> Teflon (反応せず) であることが判明した。また・OHを生成することで知られているFenton反応について調査を行うと、やはりTeflon以外の物質のみ酸化が確認された。

しかしこの反応は液相でしか行えないため、同様に $\cdot\text{OH}$ を生成する H_2O_2 -UV反応を気相で行ったところ、酸化されやすさの順位は、非接触酸化反応の場合と同じだった。この結果は、各物質と直接反応するのは $\cdot\text{OH}$ であるという仮説を支持するものと言える。

4. 非接触酸化反応における H_2O_2 の寄与

次に、各種光触媒の H_2O_2 生成能力と非接触酸化能力の比較を行った。実験では光触媒フローセルを用いた。非接触酸化反応では、光照射 15 時間後のODS修飾ガラスの接触角減少度を調べた。非接触反応前後には、 H_2O_2 を捕集し、 H_2O_2 生成量を調べた。

各種光触媒の非接触酸化活性と H_2O_2 生成量との間には、Fig. 6(a)に示すようによい相関が見られた。

次に H_2O_2 -UV反応について調べたところ、反応活性と気相中の H_2O_2 量との間に顕著な相関はなく、非接触酸化とは異なる挙動を示すことが判明した(Fig.6(b))。その理由として、非接触酸化反応と H_2O_2 -UV反応の実験条件の不一致や、他の機構が関与しているなどの可能性が考えられた。例えば、光触媒セルから生ずる他の成分の共存効果が考えられる。そこで TiO_2 セルに H_2O_2 蒸気を流入・光照射をして、 H_2O_2 -UV反応を行い、反応前後で捕捉された H_2O_2 量と酸化速度との相関を求めた。その結果をFig. 7に示す。Fig. 6とは異なり、 TiO_2 セルを通した H_2O_2 -UV反応が各種光触媒の非接触酸化活性の傾向とよい一致を示すことが判明した。これらの結果は、非接触酸化反応において H_2O_2 -UV反応が主要な役割を果たしているという仮説を支持し、かつ、 TiO_2 光触媒から生ずる何らかの物質によりその効果が高められていることを示唆するものと考えられる。ちなみに、バインダーを含まない光触媒やバインダーの異なる光触媒を用いた場合の結果もFig. 6(a)のプロットと良く一致したことから、共存効果を示す成分は、バインダーとは関連がないことが推測されるため、酸素の還元により生成する HO_2 による寄与などが考えられる。

このような H_2O_2 -UV反応を伴う機構は、従来の光触媒反応では注目されていなかったが、非接触酸化反応のみならず、接触型光触媒反応においても、何らかの役割を果たしている可能性があり、その機構解明に寄与することが期待される。

また、非接触酸化機構の解明が行われたことで、光触媒リソグラフィ法の特性改善や、新規応用法の開発などに寄与するものと期待される。