

令和 3 年 5 月 16 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14147

研究課題名（和文）光誘起超親水性領域のナノ化とそのパターン化による機能性

研究課題名（英文）Photo-induced hydrophilicity in nanoscale and patterning

研究代表者

本田 光裕（Mitsuhiro, Honda）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：50749504

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：マグネトロンスパッタリングにおける成膜条件（全圧、酸素分圧など）を制御し、緻密でフラットなアナターゼ酸化チタン薄膜を得た。また、ナノインプリント技術に基づき、金属ナノ構造をミリメートル程度の広い面積に形成する技術を確立した。最終的に、紫外近接場光誘起による親水化の検証を行い、紫外光励起プラズモンを利用した酸化チタン表面への親水性パターン形成技術を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された紫外プラズモン励起親水化技術によって、回折限界を越えたサイズの光電場を用いて酸化チタン表面の親水化領域を誘起することが可能となるため、親水性領域のサイズを従来のミリスケールからマイクロまたはナノへとスケールダウンされる。光による固体表面の濡れ制御により、書き換え可能な流体素子実現などが期待できる。

研究成果の概要（英文）：By controlling the sputtering condition (total pressure, oxygen partial pressure) of magnetron sputtering, dense and flat TiO<sub>2</sub> thin films with anatase phase were fabricated. Based on the nanoimprint lithography, metallic nanopatterns were successfully formed in the 4x4 mm<sup>2</sup> area. Finally, the hydrophilization based on UV plasmonics was demonstrated via illuminating the TiO<sub>2</sub> thin film surface with UV near-field.

研究分野：応用物理学

キーワード：光誘起親水化 酸化チタン薄膜 ナノインプリントリソグラフィ 紫外プラズモン 光触媒

### 1. 研究開始当初の背景

酸化チタン光触媒に紫外光を照射すると、その固体表面には超親水性が現れる。この現象は光誘起超親水性と呼ばれ、藤嶋らが 1997 年に報告して以降盛んに研究されている。一般的に、ある固体表面の濡れ性を長時間維持することは困難であるが、酸化チタンでは間欠的な紫外線照射によって高い親水性が持続できる。表面の濡れに関する研究の中でも、水平な平面における濡れ（静的な濡れ）がこれまでの主な研究対象であったが、近年では、部分的な紫外線照射による局所的な親水性領域の導入及びそのパターン化など、マイクロ流体デバイス応用へ向けた流動性制御が試みられ始めている。特に、親水性領域のパターニングは、ナミブ砂漠の甲虫やフナムシの吸水機構にも見られることが分かってきており、自然界で命を賭して工夫され続けてきた設計図を模倣した工業製品の開発が考えられ、非常に興味深い。これまでに、エキシマレーザーやランプの紫外線照射による親水性領域の形成が報告されている。しかし、光の回折限界及び酸化チタン表面における光散乱効果によりミリメートルオーダーの領域の親水化に留まっており、マイクロ・ナノサイズの光誘起超親水化及びパターニングは報告されていない。

### 2. 研究の目的

本研究課題は、紫外光励起プラズモンを利用した酸化チタン表面への親水性パターン形成技術の開発を目的とした。金属ナノ構造による局在表面プラズモンを利用すれば、回折限界を越えて光を局在化させることができる。金属ナノ構造近傍に局在した紫外光を酸化チタン表面に照射すれば、局所的な親水性領域を形成できると考えた。紫外光誘起プラズモンに基づいた親水化領域の形成を検証し、光誘起親水化可能な領域のスケールダウン（マイクロ・ナノメートルオーダー）を目指した。

### 3. 研究の方法

二次元の親水性パターンを形成するために、光誘起親水化機能を有する光触媒薄膜を作製した。一般的に、アナターゼ型酸化チタンが高い光触媒機能を有することが知られている。マグネトロンスパッタリングにおける成膜条件（全圧、酸素分圧など）を制御し、緻密でフラットなアナターゼ酸化チタン薄膜が得られる成膜条件を検証した。紫外光を局在化させるために、アルミニウム薄膜構造の作製を行い、表面プラズモンの紫外光励起に適した全反射角を実験的に求めた。また、ナノインプリント技術に基づき、金属ナノ構造をミリメートル程度の広い面積に形成した。最終的に、紫外近接場光誘起による親水化の検証を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 光触媒薄膜の形成

自作のマグネトロンスパッタリング装置を用いて、酸化チタン薄膜の作製を行った。全圧 1Pa、Ar:O<sub>2</sub>=4:1 条件下で、光触媒活性が高いとされるアナターゼ型酸化チタン薄膜が得られた。図 1 に得られた薄膜の XRD パターンを、図 2 に AFM 像を示す。試料は、アナターゼの単相を示し、緻密でかつ表面粗さが 2-4 nm と非常に平滑性の高い膜であることが分かった。図 3 には、異なる光強度の紫外光（波長:325 nm）を照射した際の、水の接触角を示す。得られた薄膜は光触媒効果を示し、3 分の照射で超親水性表面が得られることが分かった。光触媒効果を示さないような薄膜でも、異なる材料と複合化させて高い光触媒効果を付与できる技術も開発した。

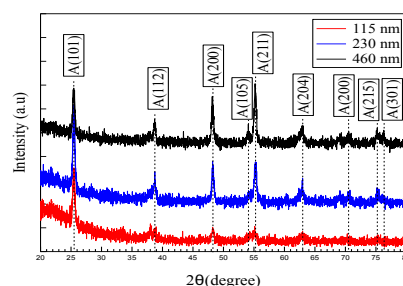


図 1 酸化チタン薄膜の XRD パターン

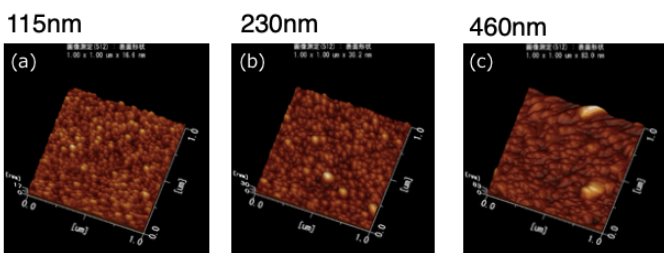


図 2 異なる厚みの酸化チタン薄膜の AFM 像

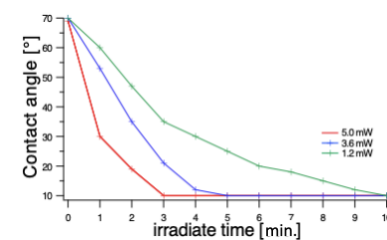


図 3 接触角の経時変化

## (2) ナノインプリントリソグラフィによる金属ナノパターン構造形成

ナノインプリントリソグラフィとは、ソフトリソグラフィの一種であり、1996年にChouによって発表された。この技術は非常に安価であるとともに10 nm以下の解像度を持つためフォトリソグラフィに代わる新たな加工技術として注目されている。電子線描画によって、図4に示すようなピラー構造を有するマスターモールドを作製し、転写によって作製したレプリカモールドを用いて図5に示すようなホールパターンマスクを得た。エッチングによる残膜除去の後に、金属を蒸着し、金属ナノパターン構造を形成した。(図6参照) ホールパターンマスクを利用して、アルミニウム・マグネシウム合金から成る新規プラズモニック構造を作製し、紫外プラズモン特性も見出した。

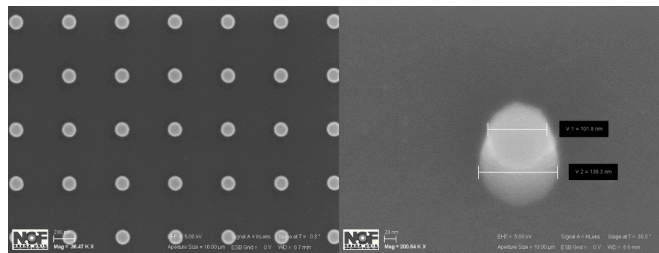


図4 ピラー構造のマスターモールド

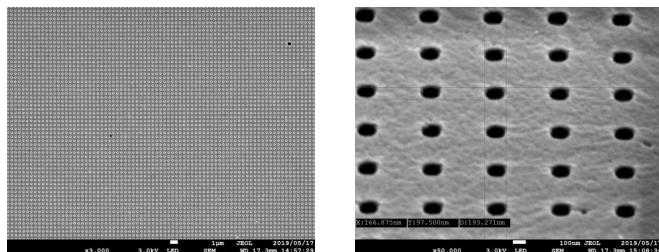


図5 ホールパターンマスク構造

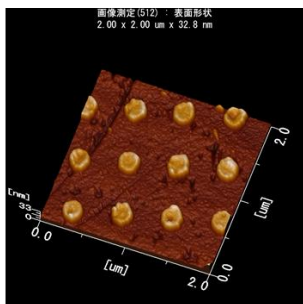


図6 金属ピラー構造のAFM像

## (3) 紫外近接場光誘起による親水化の検証

プリズムにアルミニウム薄膜を固定し、薄膜上には、酸化チタン薄膜を固定した。全反射条件で紫外光をアルミニウム薄膜へ入射してプラズモンを励起し、酸化チタンを親水化させた。図7は、親水化表面を部分的に親水化させた表面に水滴を落とした写真である。紫外プラズモン励起近接場によって親水化させることができた。

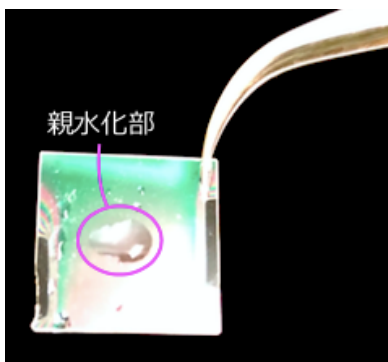


図7 親水化した薄膜上の水滴写真

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhang Qiyang, Mitsuhiro Honda, Yo Ichikawa	4. 巻 60
2. 論文標題 Fabrication of ZnS/ZnO composite photocatalysts by spin-coating ZnS nanoparticles on ZnO thin film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 36504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abe8a6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Qiyang Zhang, Mitsuhiro Honda, Sergei A. Kulinich, Yo Ichikawa	4. 巻 541
2. 論文標題 Generation of nanomaterials in dopant-containing liquid via pulsed laser ablation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 148438
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2020.148438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Honda Mitsuhiro, Hizumi Kohki, Devi Rajkumari Irena, Tiwari Nishtha, Saito Yuika, Ichikawa Yo	4. 巻 59
2. 論文標題 Near-UV plasmon resonances for enhanced TiO <sub>2</sub> photocatalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045001 ~ 045001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab809b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 デシュムク ラファール、本田 光裕、安部 功二、後藤 敬典、高柳 真司、堀尾 吉巳、市川 洋
2. 発表標題 マグネトロンスパッタにより作製した酸化チタン薄膜の結晶構造及び光学・電子物性の評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Honda, K. Hizumi, Y. Saito, Y. Ichikawa
2 . 発表標題 Efficient TiO <sub>2</sub> photocatalysis with UV plasmonic nanostructures
3 . 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 R. Deshmukh, M. Honda, T. Ochiai and Y. Ichikawa
2 . 発表標題 Anatase TiO <sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst Prepared by RF-magnetron Sputtering
3 . 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Honda, K. Hizumi, Y. Saito and Y. Ichikawa
2 . 発表標題 UV Plasmonics for Photocatalysis
3 . 学会等名 The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Hizumi, M. Honda and Y. Ichikawa
2 . 発表標題 UV plasmonic property of Al-Mg nanostructures
3 . 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiro Honda, Kohki Hizumi, Yuika Saito, Yo Ichikawa
2. 発表標題 UV Plasmonic Enhancement for TiO <sub>2</sub> Photocatalysis
3. 学会等名 International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials (IC2NM) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田 光裕、日角 公紀、谷口 淳、市川 洋
2. 発表標題 AlMg 合金ナノ構造のナノインプリント技術を利用した作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高柳真司、堀場靖央、本田光裕、市川洋
2. 発表標題 スパッタ成膜中のイオン照射に基づく酸化物薄膜の結晶配向制御
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------