

原著論文

高結晶性光触媒 Nb₂O₅ ナノチューブ層による有機薄膜改質

鈴木清香¹, 手嶋勝弥^{2,*}, 李先炯³, 大石修治²

¹信州大学大学院総合工学系研究科物質創成科学専攻, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

³信州大学工学部, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Surface Modification of Organic Thin Films by Use of Highly Crystalline, Photocatalytic Nb₂O₅ Nanotube Layers

Sayaka SUZUKI¹, Katsuya TESHIMA^{2,*}, SunHyung LEE³, Shuji OISHI²

¹Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

³Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received April 12, 2010; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

Flux-grown K₄Nb₆O₁₇ crystals with layered structure were used for environmentally friendly surface modification of organic thin films. First, highly crystalline K₄Nb₆O₁₇ crystals were grown by a KCl cooling method. Next, nanotubes were produced by exfoliating and rolling up of K₄Nb₆O₁₇ crystals, which were coated onto silica glass substrates. The obtained nanotube layers were transparent and colorless, and exhibited photocatalytic properties. Finally, the fabricated nanotube layers was placed in contact with a Si substrate covered with organic thin film with hydrophobic groups, and UV light was irradiated from nanotube layer coated side of the silica glass substrate. The wettability of organic thin film on the Si substrate was made ultrahydrophilic by UV light irradiation.

Key Words: Nanotube, Photocatalyst, Layered crystals, Flux-growth, Surface modification

1. 緒言

半導体産業に代表される先進工業分野では、洗浄、エッチングあるいはめっきなど、さまざまなウェットプロセスによる表面処理が実施されている。しかし、上述の一般的なウェットプロセスでは、強酸や強アルカリ廃液が生じ、決して環境負荷が小さいとはいえない。そのため、ウェットプロセスによる表面改質・洗浄の代替技術として、紫外(UV: Ultraviolet)光を利用したドライプロセスが注目されている。たとえば、波長 100~200 nm の真空紫外(VUV: Vacuum ultraviolet)光は直接酸素を励起でき、活性酸素種を生成することで表面を改質・洗浄できる。しかし、この場合も特殊な光源や雰囲気制御が必要であるなどの欠点がある。

酸化チタンに代表される光触媒は、VUV 光に比べて低エネルギー光である UV 光をエネルギー源として有機物を分解できる。有機物を直接分解できない UV 光でも、光触媒を組み合わせることで、有機物を分解できるようになる。光触媒反応による表面改質の模式図を Fig.1 に示す。UV 光を照射すると、結晶層の光触媒作用により活性酸素種が生成し、その活性酸素種が有機物表面と反応して、その表面を改質する。光触媒を用いた表面改質では、低エネルギー光を使用できる、簡易な装置で表面を改質できるおよび大面積の改質が可能であるなどの利点がある。

光触媒特性を向上するためには、表面積を増大するための光触媒材料の小型化や高い量子効率を得るための高結晶

化などが求められる。また、光触媒結晶層を有機物の表面改質に応用する場合、生成する活性酸素種を効率的に有機物表面と反応させなければならない。そのため、光触媒結晶層をきわめて薄くすることが重要である。きわめて薄い光触媒結晶層を作製するには、結晶サイズを小さくすることが重要となる。

当研究室ではこれまでにさまざまな光触媒結晶のフラッ

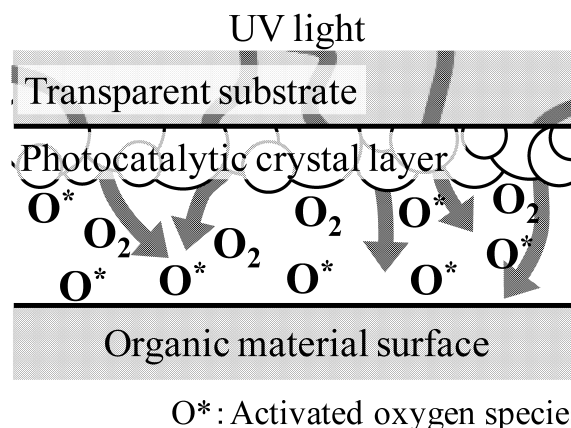


Fig.1 Schematic diagram of surface modification by use of photocatalytic crystal layer.

クス育成に成功している[1-5]。目的結晶の融点よりも低い温度で結晶を育成できることや欠陥のない高品質な結晶を育成できることがフラックス法の特長である。しかし、フラックス法で育成する際の結晶の小型化には限界がある。また、育成した結晶を機械的に粉碎しても、数～数十 nm の結晶を得ることはできない。

最近、層状化合物の層剥離が新規なナノマテリアル創成技術として盛んに研究されている[6-8]。当研究室でも、フラックス育成した六ニオブ酸カリウム ($K_4Nb_6O_{17}$) 結晶からの高結晶性 Nb_2O_5 ナノチューブの作製に成功している[9]。 $K_4Nb_6O_{17}$ は斜方晶系に属し、 $[Nb_6O_{17}]^{4-}$ 層と層間の K^+ イオンから成る層状化合物である[10,11]。その構造に起因して、陽イオン交換特性やインターカレーション特性を発現し、化学処理を施すことで層剥離できる[6,7]。本研究では、層状 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の層剥離により作製したナノチューブを用いて光触媒結晶層を作製し、UV 光照射下で有機物表面を改質することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 ナノチューブの作製

$K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の育成には、溶質に化学量論組成の K_2CO_3 (和光純薬工業製, 試薬特級) および Nb_2O_5 (和光純薬工業製, 99.9%) を、フラックスに KCl (和光純薬工業製, 試薬特級) の各粉末試薬を用いた。溶質濃度を 20 mol% に調整し、乾式混合した調合物 (約 25 g) を白金るつばに充填し、電気炉内に設置した。約 $45\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で $800\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で 5 h 保持後、1 h で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却した。その後、電気炉の電源を切り、室温まで放冷した。残存するフラックスを温水中で溶解除去し、生成結晶を分離・回収した。

次に、育成した結晶を 3 段階の溶液プロセスにて化学処理し、ナノチューブを作製した。まず、塩酸でプロトン交換し、次に水酸化テトラブチルアンモニウム [TBA^+OH^- , $(C_4H_9)_4NOH$] 水溶液を用いて $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を層剥離した。最後に、層剥離により生成したナノシートに塩酸を加えてロールアップすることでナノチューブを得た。以上の実験手順の詳細は、参考文献[9]を参照されたい。

2.2 ナノチューブ層の作製

$K_4Nb_6O_{17}$ 結晶から作製したナノチューブの溶液を遠心分離することで、糊状のコロイド沈殿物 (ナノチューブ) を取り出した。次に、ポリエチレングリコール (PEG, 和光純薬工業製, 分子量 20,000) と蒸留水を重量比 1:2 で混合し、PEG 水溶液を作製した。この PEG 水溶液 10 ml とナノチューブ 1 または 5 g を混合・攪拌し、ナノチューブペーストを作製した。最後に、VUV 光 (ウシオ電機製, UER20-172, 波長 172 nm) を 15 min 照射して洗浄したシリカガラス基板 ($20 \times 20 \times 0.5\text{ mm}$) あるいはシリコン基板 ($15 \times 15 \times 0.625\text{ mm}$) に、作製したナノチューブペーストをスピコート (2500 rpm, 30 s) あるいはバーコートにより塗布した。バーコートでは、基板の両端をメンディングテープ (住友スリーエム製, テープ厚 0.058 mm) で固定し、テープ上でガラス基板をスライドさせることで、テープ間に乗せたナノチューブペーストを基板上に引き伸ばした。ナノチューブペーストを塗布した基板を電気炉内に設置し、 $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で 90 min 保持した。保持終了後、電気炉の電源を切り、室温まで放冷した。

作製したナノチューブ層を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所製, S-4100 あるいは日本電子製, JCM-5700) およびデジタルマイクロスコープ (キーエンス製, VHX-900) で観察した。また、デジタルマイクロスコープの面積計測機能を

利用し、対象物の明暗によってナノチューブの被覆率を算出した。さらに、全自動水平型多目的 X 線回折装置 (XRD, X 線源: Cu $K\alpha$ 線, リガク製, SmartLab) を用いて結晶相を同定し、ナノチューブ層の紫外-可視吸収スペクトルを分光光度計 (島津製作所製, UV-3150) にて測定した。

2.3 有機薄膜の表面改質

シリコン基板上に形成した有機薄膜を有機物基準物質とした。CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OCH₃)₃ (Gelest 製, FAS, Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl-1-trimethoxysilane) 200 μl を入れたサンプル管瓶と VUV 光照射により洗浄したシリコン基板を耐熱容器に入れ、蓋をして $150\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 h 加熱した。加熱により FAS が気化して、基板上に自己集積化することで、はっ水性を示す有機薄膜が得られた。

上述の方法で作製した有機物基準物質に、2.2 で作製したナノチューブ層を重ね合わせ、ナノチューブ層側から水銀キセノンランプ (中心照射波長 254, 308 および 365 nm, 200 W, 三永電機製作所製, UVF-204S) を照射した (Fig.2)。UV 光照射時間を変化させたときの有機薄膜の水滴接触角変化を接触角計 (協和界面科学製, DropMaster DM 500) を用いて評価した。さらに、有機物表面の化学組成変化を X 線光電子分光法 (XPS, X 線源: Al $K\alpha$ 線, Kratos Analytical 製, AXIS-ULTRA DLD) にて評価した。

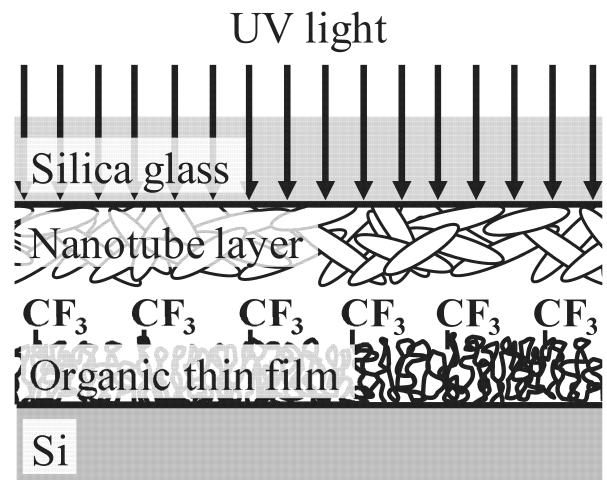


Fig.2 Schematic diagram of surface modification of organic thin film by use of nanotube layer.

3. 結果と考察

Fig.3 に、作製したナノチューブ層の光学写真を示す。スピコートした場合、いずれのナノチューブ濃度でも無色透明のナノチューブ層が得られた [Fig.3 (a) および (b)]。バーコートの場合、ナノチューブ層は半透明であった [Fig.3 (c)]。これは膜厚が厚いためと考えられる。また、Fig.3 (d) は、ナノチューブの代わりに、自動乳鉢で 2 h 粉碎した $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を PEG 水溶液と混合して作製したペーストをシリカガラスにスピコートした場合の光学写真である。自動乳鉢での粉碎では結晶サイズが十分に小型化しないため、無色透明の結晶層は得られなかった。以上のことから、ナノチューブ化することで、結晶サイズを低減でき、無色透明な結晶層を作製できた。

Fig.4 に、ナノチューブ層のデジタル顕微鏡写真を示す。白色部分がナノチューブで被覆されている部分であり、黒色部分が被覆されていない部分である。また、写真右上の

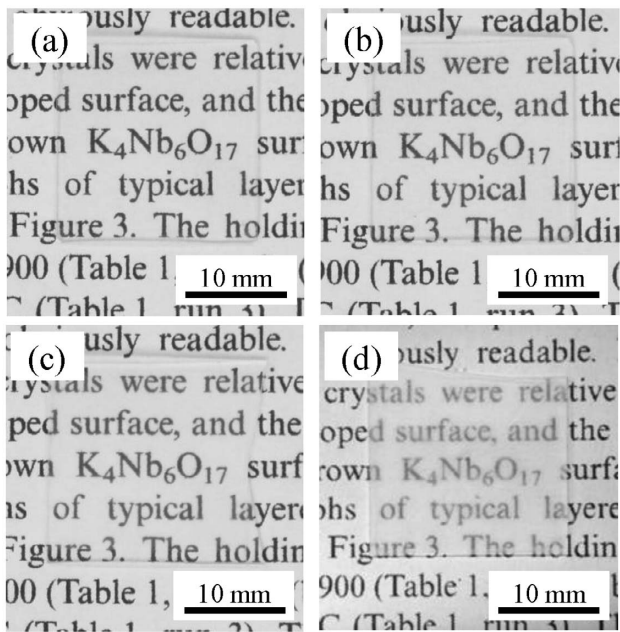


Fig.3 Optical photographs of photocatalytic crystal layers. (a) Nanotube; 1 g, spin-coating, (b) 5 g, spin-coating, (c) 5 g, bar-coating and (d) $K_4Nb_6O_{17}$ crystals; spin-coating.

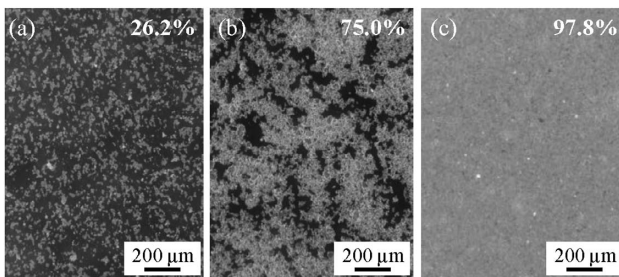


Fig.4 Digital micrographs of nanotube layers and their coverage (inset). (a) Nanotube; 1 g, spin-coating, (b) 5 g, spin-coating and (c) 5 g, bar-coating.

数値はデジタル顕微鏡写真から算出したナノチューブの被覆率である。ナノチューブ 1 g の場合、被覆されていない部分が多い(被覆率; 26.2%)。PEG 水溶液に対するナノチューブ量を 5 g に増加すると、被覆率は 75.0 % に増大した。ただし、ナノチューブ量を増加することで被覆率は増大したが 100 % にはならず、ナノチューブの凝集により、部分的に結晶層が厚くなった。バーコートの場合、被覆率は 100 % に近く、基板全体がナノチューブで被覆された。

表面 SEM 観察より、デジタル顕微鏡で観察された白色部分がナノチューブで構成されることを確認した [Fig.5 (a)]。個々のナノチューブは、直径約 20 nm、長さ数百 nm であった。Fig.5 (b) ~ (d) は各ナノチューブ層の断面 SEM 像であり、右上に膜厚を示す。断面 SEM 像より、ナノチューブ濃度の増加とともに、膜厚が増大することがわかった。バーコートの場合、同じナノチューブペーストをスピコートした場合と比べて、膜厚が小さい。バーコートしたナノチューブ層は、比較的均一な膜厚であるのに対し、スピコートでは、不均一な膜厚となった。これは、デジタル顕微鏡による観察結果とよく一致する。

バーコートしたナノチューブ層を XRD (薄膜法) にて同定した。Fig.6 (a) はシリカガラスに被覆したナノチューブ層の

XRD 図形であり、比較として Fig.6 (b) にシリカガラスの XRD 図形を、Fig.6 (c) に Nb_2O_5 の ICDD PDF [12] をもとに作製した図形を示す。ナノチューブ層の XRD パターンは Nb_2O_5 とよく一致した。 $K_4Nb_6O_{17}$ と Nb_2O_5 はいずれも斜方晶系に属し、類似した結晶構造をもつ。以前の研究で TEM 観察より、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を 3 段階の溶液プロセスにて化学処理して生成したナノチューブが Nb_2O_5 であることを報告している [9]。したがって、ナノチューブペーストをガラス基板に塗布する段階で、ナノチューブの化学組成は Nb_2O_5 である。500 °C での加熱前後で化学組成が変化することなく、ガラス基板上に固定された。ナノチューブ層の光吸収スペクトル (Fig.7) より、その吸収端波長は約 390 nm であり、UV 光を吸収することを確認した。一方、ナノチューブ作製に用いた $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の吸収端波長は、約 365 nm である [2]。化学組成が Nb_2O_5 に変化したことで吸収端も変化したと考察する。

UV 光照射時間に対する有機薄膜表面の水滴接触角変化を Fig.8 に示す。UV 光照射前の有機薄膜には、長鎖フルオロ基が存在するため、水滴接触角が約 110 ° のはっ水性を示し

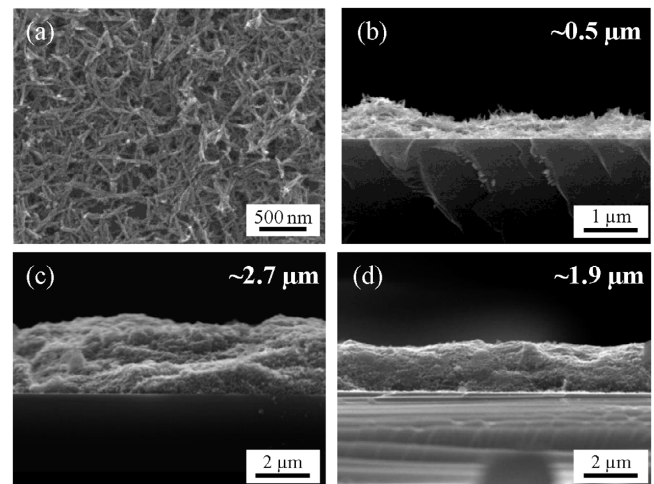


Fig.5 (a) Surface and (b)-(d) cross-sectional SEM images of nanotube layers and their thickness (inset). (b) Nanotube; 1 g, spin-coating, (c) 5 g, spin-coating, (d) 5 g, bar-coating.

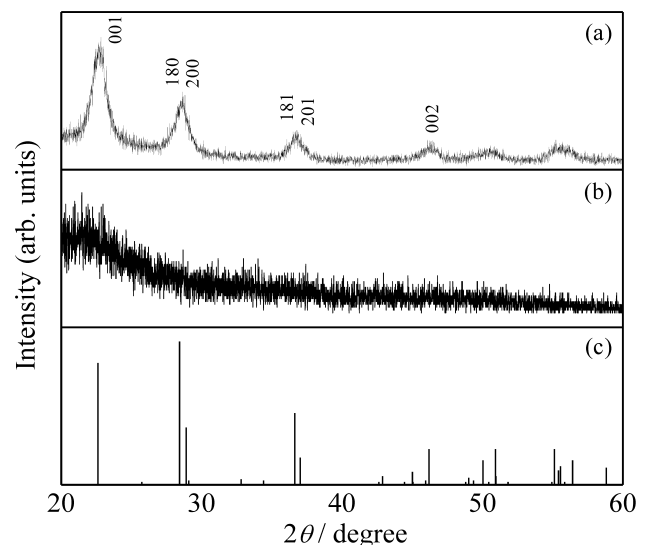


Fig.6 X-ray diffraction patterns (Cu $K\alpha$) of (a) nanotube layer (bar-coating), (b) silica glass and (c) Nb_2O_5 ICDD PDF [12].

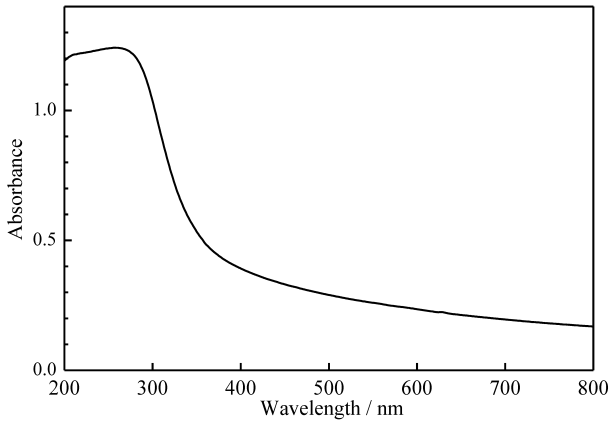


Fig.7 UV-Vis absorption spectrum of nanotube layer (bar-coating).

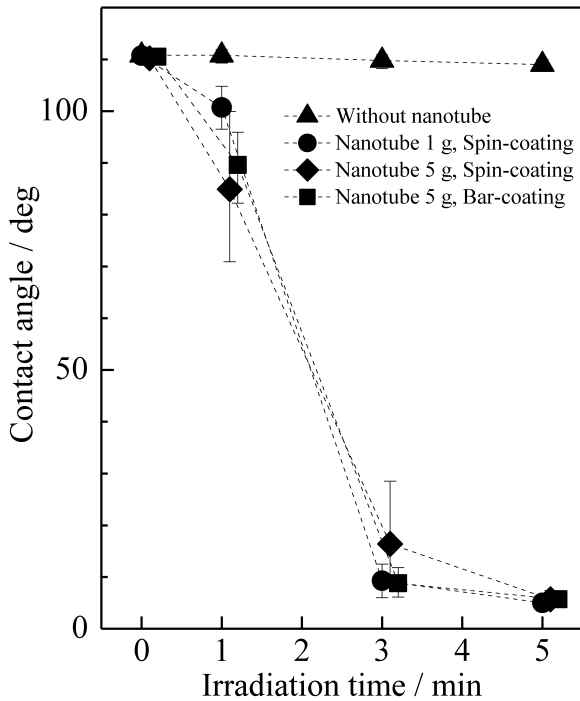


Fig.8 Variation in the water contact angle on organic thin films under UV light irradiation with nanotube layer.

た。ナノチューブ層を介して UV 光を照射すると、水滴接触角が減少し、いずれの条件でも 5 min 以上の UV 光照射で超親水性(水滴接触角<5°)に変化した。しかし、ナノチューブ 5 g をスピンコートしたナノチューブ層を用いた場合(—◆—), UV 光照射時間 1 min では最も水滴接触角が減少したが、UV 光照射時間 3 min では他の 2 条件に比べて水滴接触角が大きかった(水滴接触角のばらつきも大きい)。これは、他の 2 条件よりも形成されたナノチューブ層が不均一である [Fig.5(c)] ことが原因であると考えられる。たとえば、膜厚が厚い部分では、有機薄膜-ナノチューブ層界面まで UV 光が透過しにくく、界面での光触媒反応が抑制されるあるいはナノチューブ層上部(ナノチューブ層-ガラス基板界面付近)で生成した活性酸素種は有機薄膜-ナノチューブ層界面まで拡散する間に減少すると考察する。光触媒結晶層がない場合、水滴接触角はほとんど変化しなかった(—▲—)。

したがって、UV 光照射下でのナノチューブ層の光触媒効果により、有機薄膜が分解され、その表面の濡れ性が変化したと考えられる。有機薄膜分解のメカニズムを以下のように考察する。まず、UV 光を照射するとナノチューブ層の光触媒効果により、活性酸素種が生成する。生成した活性酸素種は、有機薄膜のフルオロ基およびアルキル基と反応する。その結果、末端の官能基が-COOH, -COH あるいは-OH などの親水基に変化し、最終的にはほとんどが-OH 基で覆われると考えられる[13]。

ナノチューブ層を介した UV 光照射前後の有機薄膜の XPS 分析を Fig.9 に示す。水滴接触角が 5°以下の超親水性になった表面では、UV 光照射前に見られる-CF₂-CF₂- (291.4 eV)および CF₃-CF₂- (293.7 eV)に帰属する[14]ピークが消失した [Fig.9(a)]。また、F1s スペクトルのピークも消失した [Fig.9(b)]。したがって、有機薄膜が光触媒分解したといえる。

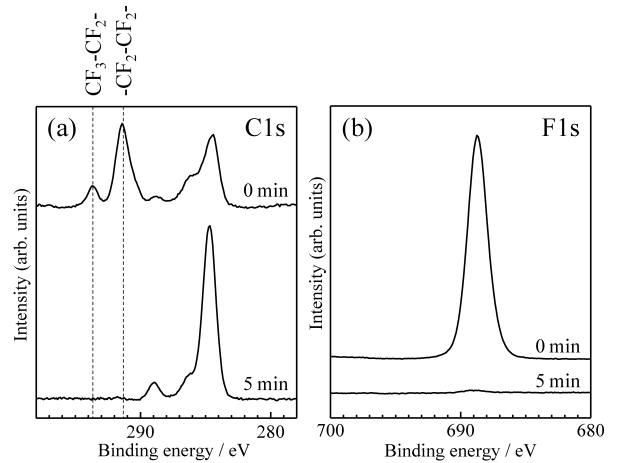


Fig.9 (a) C1s and (b) F1s XPS spectra of pristine (UV light irradiation time: 0 min) and photocatalytically decomposed (5 min) organic thin films.

4. まとめ

KCl フラックス冷却法にて育成した層状 K₄Nb₆O₁₇ 結晶からナノチューブ作製し、そのナノチューブを用いて無色透明の光触媒ナノチューブ層を作製した。さらに、UV 光照射時のナノチューブ層の光触媒効果を利用して、有機物表面を改質できた。スピンコートでナノチューブを塗布した場合、無色透明のナノチューブ層が得られた。ナノチューブペースト中のナノチューブ濃度の増加とともに、被覆率は増大したが、膜厚は不均一であった。バーコートで作製したナノチューブ層は半透明であるものの、被覆率はほぼ 100%で膜厚が均一であった。光触媒ナノチューブ層を介した UV 光照射により、有機薄膜の水滴接触角が減少した。水滴接触角の減少は、いずれのナノチューブ層を用いた場合でも観察され、最終的にはばらつきのない超親水性表面に変化した。

謝辞

本研究の一部は、平成 21 年度 NEDO 産業技術研究助成(若手 grant) (09A18002a) および科学研究費補助金若手研究 A(21686063)の援助のもとに遂行された。ここに、記して感謝の意を表す。

References

- 1) K. Teshima, K. Yubuta, T. Shimodaira, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 465.
- 2) K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Suzuki, N. Ishizawa, T. Shishido, S. Oishi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4687.
- 3) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1725.
- 4) K. Teshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3693.
- 5) K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Nakazawa, T. Suzuki, T. Shishido, N. Ishizawa, S. Oishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2008**, *47*, 629.
- 6) N. Miyamoto, H. Yamamoto, R. Kaito, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2002**, 2378.
- 7) N. Miyamoto, T. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 6152.
- 8) M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2503.
- 9) SH. Lee, K. Teshima, Y. Niina, S. Suzuki, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2326.
- 10) M. Gasperin, M. T. Le Bihan, *J. Solid State Chem.*, **1980**, *33*, 83.
- 11) M. Gasperin, M. T. Le Bihan, *J. Solid State Chem.*, **1982**, *43*, 346.
- 12) ICDD PDF 30-0873.
- 13) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Langmuir*, **2000**, *16*, 885.
- 14) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7600.