

学位論文題名

微小化学反応場の創製と反応制御に関する研究

学位論文内容の要旨

半導体チップの開発過程で発展してきた微細加工技術はマイクロ電子工学のみならず機械工学や光学などの様々な分野に波及し、対象とする材料や系の微小化およびその集積化に大きな貢献を果たしてきている。これに対し、化学の分野においては、これまで微細加工技術の応用の重要性に対する認識は高いとは言えず、微細加工技術を化学的な側面から用いることの利点や将来的な発展性についての研究は殆どなされていないのが現状である。マイクロメートルの空間における分子の濃度差や密度差は拡散による物質移動過程を支配し、反応の速度や選択性に大きな影響を及ぼす可能性がある。即ち、マイクロメートルの空間サイズにおいては、反応場の微小性や反応場間の物質移動を利用した高効率・高選択的な物質変換操作が可能になるものと考えられる。これを実現するためには、化学的な機能を有する微小な化学反応場を任意の空間配置に作製する方法、さらには、微小反応場間の物質移動を利用した反応計測法・制御方法を確立する必要がある。微細加工技術や顕微化学法・空間選択的な光化学反応などを駆使することにより、これを実現させることができるものと期待される。

本研究においては、化学的な機能を有する微小化学反応場の創製とこれに基づいた反応制御を達成するための基礎的な研究を目的とし、以下に述べる2つのアプローチを試みた。第1のアプローチでは、有機高分子固体を素材とした微小反応場の作製方法として、レーザーアブレーションによる高分子フィルムの同時微細加工・化学修飾の可能性について検討した。第2のアプローチでは、無機固体に微細加工法を施すことにより、集積化した微小反応場としての半導体マイクロアレイ電極を作製し、局所的な光誘起化学反応に及ぼす隣接微小反応場の影響について検討した。

第1章では、微細加工技術とそれを利用した科学・化学の研究例について概観し、反応空間の微小化および集積化によって可能となる新しい化学や反応制御法について述べた。また、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、ポリメタクリル酸メチルやポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子固体表面のエキシマーレーザーによるレーザーアブレーションに及ぼす雰囲気ガスの圧力や種類の効果を検討した結果について述べた。ヘリウムなどの化学的に不活性な雰囲気ガスは光分解生成物の飛散という物理的な過程に影響を及ぼすが、酸素やシラン系ガスなどの反応性ガスは高分子の分解過程に化学的に寄与することを初めて明かにした。これにより、レーザーアブレーション過程で生じる活性化学種と雰囲気ガスの反応が可能であることを示した。さらに、雰囲気ガスに含まれている元素が、アブレーション後の高分子表面に雰囲気ガス分子とは異なる化学結合によって存在することを電子分光法などにより明かにし、レーザーアブレーションによる材料表面への外部分子導入を実験的に証明した。

第3章では、アブレーションされた高分子固体表面に対する蛍光性有機色素の位置選択的な導入

について、アブレーションされた表面の物性、化学組成、および形態から検討した結果について述べた。大気中でレーザーアブレーションしたポリメタクリ酸メチル固体の表面化学組成は照射レーザー光強度に大きく依存し、照射レーザー光強度がアブレーションの敷居値以下の場合、表面に極性官能基が新たに生成することを示した。また、この加工表面にカチオン性の蛍光性有機色素分子が位置選択的に導入・修飾されることを初めて見いだした。さらに、レーザーアブレーションと化学修飾処理を繰り返す多段階操作により、異なる特性を有する化学種を空間選択的に外部から材料表面に固定化することが可能であることを示した。

第4章では、本研究において用いたマイクロアレイ電極の作製手順、およびその構造について述べた。また、微細加工法と陽極酸化法を併用したバンド型酸化チタン微小電極の作製方法、およびその光電気化学的性質を検討した結果について述べた。酸化チタン微小電極に対して、バンドギャップエネルギー以下の波長の光を照射した場合、水の分解に伴って得られる電極の光電流は、そのpH依存性を含めて、局在準位に捕捉された電子のPoole-Frenkel効果によって説明できることを明らかにした。これにより、任意のpHにおける光電流を理論的に予測することが可能になり、第5章における実験結果をシミュレーション値との比較から議論することが可能となった。

第5章では、酸化チタンと白金の微小電極で構成された複合型のバンド型マイクロアレイ電極における光電気化学反応について述べた。酸化チタン微小電極における水の分解に伴う光電流は隣接する白金微小電極の電位制御により約2.3倍に増加した。また、この光電流の増幅は白金微小電極上で生成した水酸化物イオンによる局所的なpHの増加、および過酸化水素の光電気反応によることを実測値とシミュレーション値の比較などから明らかにした。これらの結果から、2通りの微小化学反応制御法が示された。第1に、一方の反応場で生成する物質によって他方の反応場近傍の化学環境を局所的に制御し、バルク溶液とは異なる環境下で化学反応を進行させる方法である。第2に、一方の反応場で生じた生成物を他方の反応場で捕集し、本来、系内には存在しない物質を原料とした化学反応を誘起する方法である。また、これらの反応制御法は微小反応場間の物質移動を利用しているため、反応場の相対的な空間配置に大きく依存することを光電流の酸化チタン-白金電極間距離依存性から明らかにした。

第6章では、酸化スズ微小アレイ電極におけるルテニウム錯体の分光増感反応について述べた。隣接した二つの微小電極を用いた非照射下でのサイクリックボルタンメトリーによって、対象となる分子の酸化体あるいは還元体を任意の電位に設定した電極に供給し、その電子移動の可否を実験的に明らかにした。これにより、励起状態分子から電極へ、あるいはその逆反応の有無を非照射下の実験事実をもとに解釈することが可能になった。また、電極近傍の微小空間を選択的に光照射することにより、バルク溶液中で生成した物質の電極反応と励起状態分子の電極反応を明確に識別できることを示した。さらに、光照射によって消費された物質を隣接した電極で再生することにより、分光増感反応に関するレドックスサイクリングの効果を証明した。以上の結果から、系内に生成あるいは消滅する化学種を検出、再生するといった微小化学反応の基本操作が可能であることを実証した。さらに、光による空間選択的な反応の駆動を組み合わせることにより、同質の微小反応場が配列された系においても、微小反応場間の異なる化学機能を利用した反応制御が可能であることが示した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、反応場の微小性や微小反応場間の物質移動を利用した化学反応の今後について展望した。

本研究では、微細加工法を駆使することにより、化学的な機能を有する微小化学反応場を作製し、それを集積化することが可能であることを示した。また、集積化された微小反応場間の物質移動を利用した化学反応の制御において、微小反応場間の空間配置が極めて重要であること、さらには空間選択的な光照射が有用であることを明らかにした。本研究で提案した微小化学反応の制御法は、今後、可能となるであろうナノメートルスケールの微細加工法と有機的に統合されることにより、メゾスコピック領域の化学現象の解明に寄与するものと期待している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 下 村 政 嗣
副 査 助 教 授 金 幸 夫

学位論文題名

微小化学反応場の創製と反応制御に関する研究

近年、微細加工技術は様々な分野に波及し、対象とする材料や系の微小化・集積化に大きな貢献を果たした。これに対し、化学の分野においては、微細加工技術の化学的な利用に関する研究は殆どなされていがないのが現状である。しかし、分子の濃度差や密度差は拡散による物質移動過程を支配し、反応の速度や選択性に大きな影響を及ぼすため、微小な空間においては反応場の微小性や反応場間の物質移動を利用した高効率・高選択的な物質変換操作が可能になるものと考えられる。本論文は、このような点に着目し、化学的な機能を有する微小化学反応場の創製とこれに基づいた反応制御を目的として、レーザーアブレーションによる高分子フィルムの同時微細加工・化学修飾、さらには、半導体マイクロアレイ電極における、局所的な光誘起化学反応を用いた微小反応制御に関する研究を行った結果をまとめたものである。

第1章では、微細加工技術を利用した化学の研究例について概観し、反応空間の微小化および集積化によって可能となる新しい化学や反応制御法について述べている。

第2章では、ポリメタクリル酸メチルなどの高分子固体表面のエキシマーレーザーによるアブレーションに及ぼす雰囲気ガスの効果について述べている。まず、酸素やシラン系ガスは高分子の分解過程に化学的に寄与することを見いだした。さらに、ガスに含まれている元素は、アブレーション後の高分子表面にガス分子とは異なる化学結合によって導入されることを明らかにし、アブレーションによる材料表面への外部分子導入を証明した。

第3章では、高分子表面への蛍光性色素の位置選択的な導入について述べている。大気中でアブレーションした高分子固体の表面化学組成は照射レーザー光強度に大きく依存し、光強度がアブレーションの數居値以下の場合、加工表面に蛍光性色素が位置選択的に導入・修飾されることを初めて見いだした。さらに、アブレーションと化学修飾処理を繰り返す操作により、異なる化学種を空間選択的に材料表面に固定化することが可能であることを示した。

第4章、第5章では、バンド型酸化チタン微小電極の作製方法、およびその光電気化学的性質を検討した結果について述べている。酸化チタン微小電極に対して、バンドギャップエネルギー以下の波長の光を照射した場合、水の分解に伴って得られる電極の光電流は、そのpH依存性を含めて、局在準位に捕捉された電子のPoole-Frenkel効果によって説明できることを明らかにした。さらに、酸化チタンと白金の微小電極で構成された複合型のバンド型マイクロアレイ電極における光電気化学反応では、酸化チタン電極における水の分解に伴う光電流を隣接する白金電極の電位により制御可能であることを示した。これらの結果から、微小化学反応の制御法として、1) 一方の反応場で生成する物質によって他方の反応場近傍の化学環境を局所的に制御し、バルク溶液とは異なる環境下で化学反応を進行させることができる、2) 一方の反応場で生じた生成物を他方の反応場で捕集し、本来、系内には存在しない物質を原料とした化学反応を誘起することができることを示した。

第6章では、酸化スズ微小アレイ電極におけるルテニウム錯体の光電気化学反応について述べている。電極近傍の微小空間を選択的に光照射することにより、バルク溶液中で生成した物質の電極反応と励起状態分子の電極反応を明確に識別できることを示した。さらに、光照射によって消費された物質を隣接した電極で再生することにより、光電極反応に関するレドックスサイクリングの効果を証明した。以上の結果から、系内に生成あるいは消滅する化学種を検出、再生するといった微小化学反応の基本操作が可能であることを実証した。さらに、光による空間選択的な反応の駆動を組み合わせることにより、同質の微小反応場が配列された系においても、微小反応場間の異なる化学機能を利用した反応制御が可能であることを示した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、反応場の微小性や微小反応場間の物質移動を利用した化学反応の今後について展望している。

これを要するに、著者は、微細加工法を駆使することにより、化学的な機能を有する微小化学反応場を作製し、それを集積化することにより新しい化学の展開が可能であることを実証した。また、集積化された微小反応場間の物質移動を利用した化学反応の制御において、微小反応場間の空間配置が極めて重要であること、さらには空間選択的な光照射が有用であることを明らかにした。このような研究はメゾスコピック領域の化学の発展に大きな貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。