

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月13日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21686063

研究課題名（和文） 空間デザインしたナノ単結晶複合表面の創成

研究課題名（英文） Fabrication of Structural-Designed Hybrid Surfaces Consisting of Functional Nanocrystals

研究代表者

手嶋勝弥 (TESHIMA KATSUYA)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：00402131

研究成果の概要（和文）：本研究では、さまざまな物質表面にナノ・マイクロ単結晶を三次元的に成長・配列した空間デザイン複合表面を創成し、グリーンデバイス(次世代産業デバイス)への応用をめざした。特に、溶液からの結晶育成法の一つであるフラックス法を展開した結晶層形成技術(コーティング技術)により、さまざまな高機能結晶層を形成することに成功した。結晶育成の駆動力として熱エネルギー供給だけでなく、大気圧プラズマによる高密度エネルギー照射により、短時間でパターン化した結晶層を作製できた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is the fabrication of various kinds of structural-designed hybrid surfaces consisting of functional, idiomorphic crystals. In particular, unique crystal surfaces having three-dimensional structures were successfully fabricated by our flux coating method using thermal energy. Additionally, various designed hybrid surfaces were also prepared at a relatively short time by irradiating a high-density atmospheric pressure plasma.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	20,900,000	6,270,000	27,170,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性，ナノ構造作製

1. 研究開始当初の背景

20世紀はじめ、火炎熔融法や引き上げ法などのさまざまなバルク単結晶の合成方法が生まれた。特に、チョクラスキー法(1918年)に関しては、その開発から約半世紀後にゲルマニウム単結晶の育成に成功し、半導体分野に革命をもたらした。現代文明を根幹から支える半導体産業では、単結晶薄膜作製がコア技術のひとつである。チョクラスキー法の開発から半世紀のときを経て、単結晶育

成技術は革新的な進歩を遂げている。現在では、融液からのバルク単結晶育成技術だけでなく、液相エピタキシー法に代表される溶液法、分子線エピタキシー法やスパッタリング法に代表される気相法など、高品質な単結晶薄膜を作製する技術が確立されている。しかし、これらの薄膜作製技術では、きわめて特殊・高価な装置が必要である。また、その成膜環境も高度に制御しなければならないなど、スクリーニング研究としては不向きであ

る。研究代表者はこれまでに、ネイチャーミメティック概念を導入した環境調和型結晶育成方法により、数々の単結晶育成に成功している。また、フラックス法の概念を導入した単結晶薄膜の新規作製方法“フラックスエピタキシー”法も独自開発した。このフラックスエピタキシー技術は、科研費若手研究スタートアップ(H18)、若手研究B(H19-20)、JSTシーズ育成・発掘(H17-19)などの援助を受け、数々の成果を得るとともに、機能性複合表面創成のアイデアを確固たるものにした。さらに、ゲルマトリックスでのイオン拡散を利用した方法(ゲル法)やマイクロミストを利用した方法(噴霧熱分解法)などの環境負荷のきわめて小さな単結晶育成手法(フラックス法の展開技術)も開発し、複合表面創成のための更なる基礎的知見の獲得に努めてきた。フラックスエピタキシー法やその展開技術であるフラックスコーティング法によるナノ・マイクロ単結晶複合表面の作製に関しては、我々の報告例を除いて皆無であり、きわめて先駆的である。

2. 研究の目的

本研究では、“空間デザイン”と“フラックス概念”をキーワードに、機能性単結晶複合表面を創成し、次世代グリーンデバイス(エネルギー・環境関連など)に応用することを目的とした。特に、バイオミメティック(生体模倣)やバイオミネラライゼーション(生物無機物化)などのネイチャーミメティック概念を導入した結晶層作製方法により、ユニークな表面を作製することに注力する(以下4つのアプローチ)。

(1) プラズマ・光などの外部エネルギーを導入した改良フラックス法(フラックス法の展開技術)によるナノ単結晶の位置選択的成長技術の創成

(2) 超微細テンプレートを利用した環境調和プロセスによるナノ単結晶三次元構造体の創成

(3) 粒子(0次元)、チューブ(1次元)、シート(2次元)などのさまざまな構造をもつナノ単結晶の規則的配置手法の確立

(4) ユニークな表面特性(物性や構造など)をもつ単結晶複合表面を利用したデバイス創成とその特性評価

3. 研究の方法

さまざまな物質表面に、ナノ・マイクロ単結晶を三次元的に成長・配列(空間デザイン)し、次世代デバイス(More MooreやMore than Moore型デバイスなど含め)として機能する新規複合表面の創成をめざす。具体的な研究方法を先述の目的に合わせて記載する(4つに大別)。

(1) 改良フラックス法(フラックス法の展開

技術)によるナノ単結晶の位置選択的成長技術の創成：高分子基板や金属基板が損傷しない温度範囲(200℃以下あるいは500℃以下)にて、アシストエネルギーとして熱、プラズマや光などを局所的・選択的領域に供給し、ナノ単結晶成長を制御する技術を確立する。フラックス概念を取り入れることで、きわめて多様な単結晶種の育成が可能となる。フラックス法の特長である“目的物質の融点よりもはるかに低い温度で単結晶を育成できる”ことを利用する。

(2) ナノ・マイクロテンプレートを利用した環境調和プロセスによるナノ単結晶三次元構造体の創成：超はっ水/超親水パターンや二次元コロイド結晶をテンプレートに用い、フラックス法、フラックス概念を導入したゲル法や噴霧熱分解法により、用途に応じた三次元構造体を形成する技術を確立する。上記(1)のフラックス法の特長に加え、“分解溶解する物質を作製できること”や“相転移する物質の目的相を作製できる”ことを利用する。

(3) さまざまな構造をもつナノ単結晶の規則的配列手法の確立：すでにフラックス育成に成功している高品質でユニークな構造をもつナノ単結晶(若手研究Bの成果)を、上記(2)のテンプレート使用あるいは電界や磁界などの外部エネルギー環境下にて、液中で規則的に配列する方法を見出す。極性溶媒、非極性溶媒やイオン液体など、さまざまな液中環境を利用する。

(4) ユニークな表面特性(物性や構造など)をもつ単結晶複合表面を利用したデバイス創成とその特性評価：グリーンイノベーションやライファイノベーション、More MooreやMore than Mooreを実現する次世代デバイスを提案する。

4. 研究成果

本研究では、フラックス概念を導入した結晶層形成技術を活用し、機能性単結晶複合表面の創成をめざした。4つの当初課題に対する成果を個々に記す。

(1) 改良フラックス法によるナノ単結晶の位置選択的成長

通常フラックス法は、原料(溶質+フラックス)をるつばに充填して、それを加熱することで結晶を育成する。本研究では、ペースト化(あるいは溶液化)した原料をさまざまな基板表面に塗布し、そこにエネルギー(熱やプラズマなど)を供給することで結晶層を形成した。例えば、バイオマテリアルとして良く知られるアパタイト結晶層を金属あるいはポリマー表面の選択的領域に形成した。例えば、溶質には硝酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムおよび水酸化カリウムを、フラックスには硝酸リチウム-硝酸カリウム混合物を用い、さらに蒸留水を加える

ことで原料を塗布可能なペーストにした。このペーストを金属メッシュ表面にバーコートし、150°Cで加熱・保持した。その後、室温まで冷却し、残存するフラックスを溶解除去した。図1に、金属メッシュ表面に形成した水酸アパタイト結晶層のSEM像を示す。水酸アパタイトウイスキーがメッシュ表面から成長している様子が観察できる。

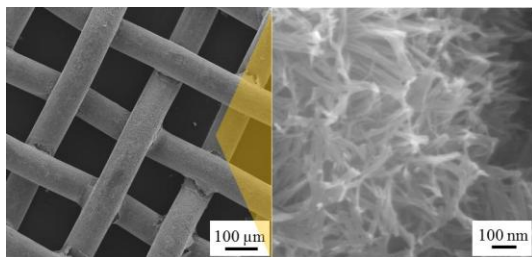


図1 メッシュ表面の水酸アパタイト結晶層

ポリマーの場合、表面に適切な微細凹凸構造をもつポリカーボネート(PC)を基板とした。溶質成分の水酸化カリウムをフッ化カリウムに変更し、150°Cの加熱・保持温度でフッ素アパタイト結晶層を作製した(図2)。PC表面から垂直に成長している様子が観察できる。ちなみに、ポリマー基板の可撓性を十分に保持できた。

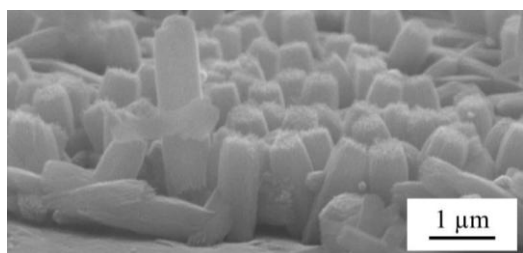


図2 PC基板上のフッ素アパタイト結晶層

次に、エネルギー源を熱から大気圧プラズマに変更し、パターン化したフッ素アパタイト結晶層をチタン表面に作製した(図3左)。わずか10秒の大気圧プラズマ照射により、ナノロッド状のフッ素アパタイト結晶(図3右)からなるパターンを作製できた。本研究のライン&スペースのパターン形成は、はっ水/親水テンプレートを用いた原料ペーストの選択的塗布による。

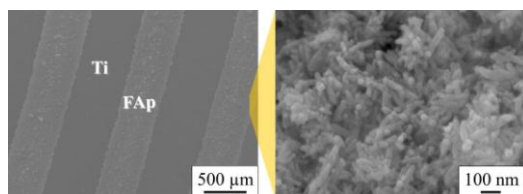


図3 フッ素アパタイト結晶層パターン

その他、コバルト酸リチウム、酸化スズ、酸化亜鉛、チタン酸塩、タンタル酸塩などのさまざまな結晶層も上記のアパタイト結晶

層と同様に、単純加熱あるいは大気圧プラズマ照射をエネルギー源としたフラックスコーティング法により作製できた。

(2) ナノ・マイクロテンプレートを利用した環境調和プロセスによるナノ単結晶三次元構造体の創成

本研究では、フラックス概念を導入した噴霧熱分解法およびゲル法による三次元構造体の作製に注力した。はじめに、フラックス概念を導入した噴霧熱分解法により、2種類のサイズのポリスチレン(PS)微粒子を自己組織化したテンプレート(図4左)を用い、ハニカム構造中にさらなる微細構造をもつタングステン酸ナトリウム結晶層を作製することに成功した(図4右)。この場合、溶質には $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い、フラックスとして塩化物や硝酸塩を単独あるいは混合して用いた。この混合溶液をテンプレートに噴霧し、300~500°Cに加熱すると、PS微粒子が分解するとともにタングステン酸ナトリウム結晶が成長し、このようにユニークな三次元構造体を形成できた。PS微粒子を積層することでさらに複雑な構造も作製できた。ちなみに、フラックスを用いない場合、上述の温度領域では結晶化が十分に進行しないため、良好な結晶層を形成できない。

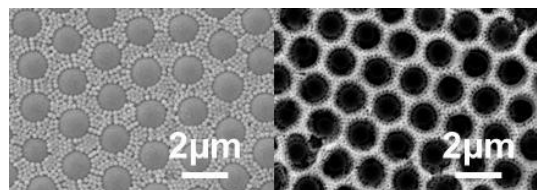


図4 異径2粒子PSテンプレート(左)とタングステン酸ナトリウム結晶層

その他にも、タングステン酸カリウムやコバルト酸リチウム(図5左)のハニカム結晶層、あるいはタングステン酸ナトリウム-酸化チタンの複合ハニカム結晶層(図5右)などの作製にも成功している。

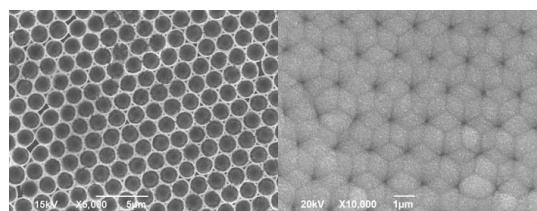


図5 コバルト酸リチウム結晶層(左)とタングステン酸ナトリウム-酸化チタン複合結晶層(右)

次に、フラックス概念を導入したゲル法により、パターン化した $\text{YbPO}_4:\text{Ln}$ 結晶層を作製した。ゲル法は、ゲルマトリックス中を陽イオンと陰イオンが拡散し、反応することで目的結晶を育成する方法である。そこで、はっ

水/親水テンプレートを用いてパターン化した寒天ゲルマトリックスを用い、目的結晶層を作製したところ、優れた結晶性をもつ $\text{YbPO}_4:\text{Ln}$ 結晶層を作製できた。この結晶層に、波長 980nm の近赤外レーザを照射するとドーパント種に応じて緑(図 6 左: $\text{Ln}=\text{Er}$)や青色(図 6 右: $\text{Ln}=\text{Tm}$)に発光した(アップコンバージョン化合物)。

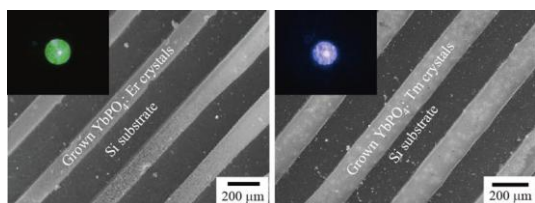


図 6 $\text{YbPO}_4:\text{Ln}$ 結晶層(左: $\text{Ln}=\text{Er}$, 右: $\text{Ln}=\text{Tm}$)

(3) さまざまな構造をもつナノ単結晶の規則的配列手法の確立

本研究では、層状ナノ単結晶を剥離処理して得られたナノシート(あるいはナノチューブ)と上記(2)の PS テンプレートを組み合わせて、ユニークな構造をもつナノ単結晶の規則的配列に注力した。具体的には、フラックス育成した層状ニオブ酸カリウム結晶の層間に有機溶媒を導入することで、 NbO_x ナノシートを得た(図 7)。その後、PS 微粒子テンプレート上にナノシート懸濁液を塗布し、焼成することで PS 微粒子を除去し、三次元構造体を作製した(図 8)。懸濁液塗布時には、シート状であった NbO_x (図 8 上段)は、焼成段階でチューブ状(図 8 下段)に変化した。焼成時の熱エネルギーでロールアップする。

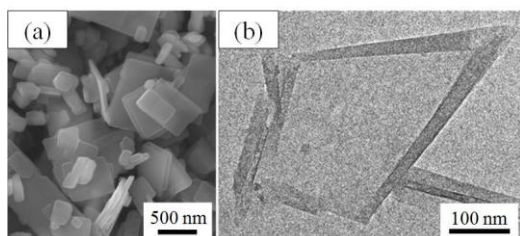


図 7 (a) フラックス育成した $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶, (b) 溶液処理して得られた NbO_x ナノシート

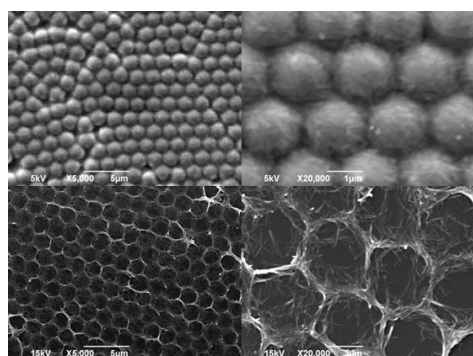


図 8 焼成前(上)と後(下)の NbO_x 系構造体

(4) ユニークな表面特性(物性や構造など)をもつ単結晶複合表面を利用したデバイス創成とその特性評価

本研究期間では、さまざまな機能をもつ単結晶複合表面を作製できた。たとえば、課題(1)の成果をもとに、ファブリック繊維表面にアパタイト結晶を形成し、複合表面を作製した(図 9)。この複合表面をマウスに皮下に埋入し、生体親和性などを評価したところ、ファブリック単独と同様の親和性を保持できることがわかった。現在、特性評価や材料改良に係る研究を継続している。

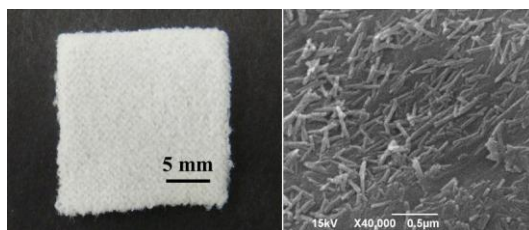


図 9 アパタイト/ファブリック複合体

また、課題(3)で得られたハニカム状 NbO_x ナノチューブ構造体(図 8 下段)の光触媒特性を評価した。この NbO_x 系結晶層は 350nm 以下の紫外光を吸収する(図 10a)。そこで、ハニカム NbO_x 結晶層表面にフッ素系有機単分子膜をコートし(図 10c)、そこに紫外光を照射することで、有機単分子膜の分解挙動(図 10d)を観察した。紫外光照射時間の増加とともに複合表面の水滴接触角が減少(図 10b)し、超はっ水状態から超親水状態へと変化した。ナノチューブ構造とハニカム構造のハイブリッド化により、きわめて短時間で有機物を分解できた。現在、可視光応答光触媒へと変換する研究に応用している。将来的にはソーラ水素製造用材料としての活用をめざす。

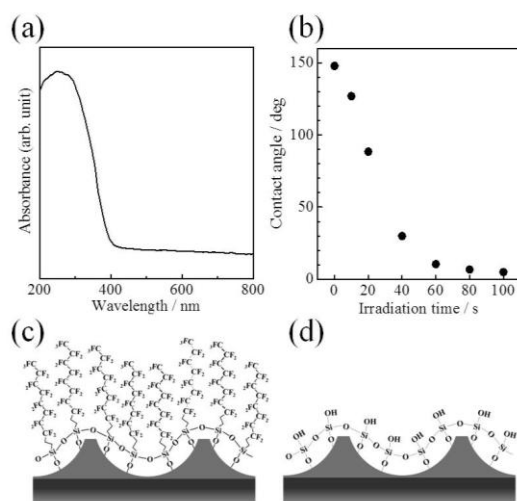


図 10 ハニカム状 NbO_x 構造体を用いた光触媒性能評価

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, 他 4 名, Fabrication and photocatalytic performance of highly crystalline nanosheets derived from flux-grown KNb_3O_8 crystals, CrystEngComm, 2012, 14, 987-992. 査読有
DOI:10.1039/c1ce06035j
- ② Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, 他 5 名, Low-temperature flux growth and upconversion fluorescence of idiomorphic hexagonal-system NaYF_4 and $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) crystals, Crystal Growth & Design, 2011, 11, 4825-4830. 査読有
DOI:10.1021/cg200580z
- ③ Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, 他 4 名, Novel fabrication of NIR-vis upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) crystal layers by flux coating method, Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 13847-13852. 査読有
DOI:10.1039/C1JM12390D
- ④ Katsuya Teshima, SunHyung Lee, 他 7 名, Novel fast and easy growth of highly crystalline, idiomorphic fluorapatite crystals via an atmospheric pressure plasma-assisted flux coating method, CrystEngComm, 2011, 13, 1749-1751. 査読有
DOI:10.1039/COCE00405G
- ⑤ Katsuya Teshima, SunHyung Lee, 他 4 名, Selective growth of highly crystalline hydroxyapatite in a micro reaction cell of agar gel; CrystEngComm, 2011, 13, 827-830. 査読有
DOI:10.1039/COCE00079E
- ⑥ Katsuya Teshima, SunHyung Lee, 他 6 名, Environmentally friendly growth of well-developed LiCoO_2 crystals for lithium-ion rechargeable batteries using a NaCl flux, Crystals Growth & Design, 2010, 10, 4471-4475. 査読有
DOI:10.1021/cg100705d
- ⑦ SunHyung Lee, Katsuya Teshima, 他 5 名, Growth of well-developed sodium tantalate crystals from a sodium chloride flux, CrystEngComm, 2010, 12, 2871-2877. 査読有
DOI:10.1039/B921092J
- ⑧ SunHyung Lee, Katsuya Teshima, Shoko Mori, Morinobu Endo, Shuji Oishi, Selective growth of upconversion

$\text{YbPO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Er}$ or Tm) crystals in a micro reaction cell, Crystal Growth & Design, 2010, 10, 1693-1698. 査読有

DOI:10.1021/cg9012729

- ⑨ SunHyung Lee, Katsuya Teshima, 他 6 名, Highly crystalline niobium oxide nanotubes converted from flux-grown $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals, CrystEngComm, 2009, 11, 2326-2331. 査読有
DOI:10.1039/B905870B

[学会発表] (計 76 件)

- ① Hiromi Enomoto, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Flux coating fabrication of high-quality hydroxyapatite crystal layers, Twelfth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 26th Jan. 2012, Nagoya, Japan.
- ② Hiromi Enomoto, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, Fabrication of fluorapatite crystal layers on a polymer substrate via environmentally friendly flux coating method, Twelfth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 26th Jan. 2012, Nagoya, Japan.
- ③ Hikaru Inagaki, Katsuya Teshima, Takahiro Ishizaki, Masato Hozumi, Keiichi Kohama, Shuji Oishi; Direct growth of well-developed, highly-ordered LiCoO_2 and LiMn_2O_4 nanocrystals on metal substrates via novel flux concept; 2nd nanotoday Conference, 12th Dec. 2011, Hawaii, USA.
- ④ Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, Masahiro Oishi, Shuji Oishi, Flux coating fabrication of molybdenum- and tungsten-system oxide crystal layers on titanium substrate, International Symposium on EcoTopia Science'11, 10th Dec. 2011, Nagoya, Japan.
- ⑤ Toshiko Wakabayashi, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ flux coating of upconverting $\text{YOF}:\text{Ln}$ crystal layers and their growth manner observation, International Symposium for Phosphor Materials 2011 in Niigata, 22nd Nov. 2011, Niigata, Japan.
- ⑥ Toshiko Wakabayashi, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Novel flux coating of upconverting $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ crystal layers, 15th International Conference on Thin Films, 10th Nov. 2011. Kyoto, Japan.
- ⑦ Hiromi Enomoto, Katsuya Teshima, Shuji Oishi; Environmentally friendly flux coating of ultralong hydroxyapatite whiskers on Ti substrates; 15th

International Conference on Thin Films, 10th Nov. 2011, Kyoto, Japan.

- ⑧ Mizuho Kiyohara, Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, 他 5 名, Direct growth of ultralong potassium titanate whiskers on various titanium materials by a KCl flux cooling method, International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, 11th Sep. 2011, Namur, Belgium.
- ⑨ 手嶋勝弥, フラックス概念を導入した結晶層形成技術の新提案, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 8 日, 北海道大学(北海道) 招待講演
- ⑩ 手嶋勝弥, 大石修治, フラックス結晶/薄膜から臨むグリーンエネルギー用材料イノベーション, 表面技術協会ナノテク部会第 42 回研究会, 2011 年 8 月 22 日, 東京 依頼講演
- ⑪ Katsuya Teshima, Hiromi Enomoto, 他 5 名, Novel flux coating method of highly crystalline hydroxyapatite layers for bone tissue engineering, The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy in conjunction with The 15th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy, 1st Aug. 2011, California, USA.
- ⑫ Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, 他 5 名, NIR-vis upconversion NaYF₄:Ln (Ln=Yb, Er, Tm) crystal layers fabricated by an environmentally friendly flux coating method, E-MRS 2011 Spring Meeting, 9th May 2011, Nice, France.
- ⑬ Katsuya Teshima, SunHyung Lee, Shuji Oishi, Novel coating method of high quality crystal layers via nature-mimetic flux concept, Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 28th Jan. 2011, Nagoya, Japan. Invited Lecture
- ⑭ Shoko Mori, Katsuya Teshima, 他 4 名, Flux coating method of calcium apatite crystal layers on various substrates, Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 26th Jan. 2011, Nagoya, Japan.
- ⑮ Hiromi Enomoto, Katsuya Teshima, 他 4 名, Direct growth of calcium apatite on Ti substrate by use of atmospheric pressure plasma-

assisted flux coating method ; Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 26th Jan. 2011, Nagoya, Japan.

- ⑯ Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, SunHyung Lee, Shuji Oishi, Fabrication of SnO₂ crystal layers by flux coating method, 3rd International Congress on Ceramics, 15th Nov. 2010, Osaka, Japan.
- ⑰ Katsuya Teshima, SunHyung Lee, Shuji Oishi, Novel fast and easy growth of high-quality nanocrystals via an atmospheric pressure plasma assisted flux method, Tenth international symposium on biomimetic materials processing, 27th Jan. 2010, Nagoya, Japan. Invited Lecture

[図書] (計 1 件)

- ① 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥 著 ; フラックス結晶成長のはなし ; 日刊工業新聞社, 2010 年, 35-84 頁, 111-127 頁

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称 : 積層体及びその製造方法

発明者 : 手嶋勝弥

権利者 : 国立大学法人信州大学

種類 : 特許

番号 : 特願 2009-213242

出願年月日 : 平成 21 年 9 月 15 日

国内外の別 : 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~oishilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

手嶋 勝弥 (TESHIMA KATSUYA)

信州大学・工学部・教授

研究者番号 : 00402131

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし