

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289294

研究課題名(和文) 超臨界CO₂を用いた高アスペクト比回折格子への異種材料埋め込み基盤技術の確立研究課題名(英文) Establishment of core technology of embedding heterogeneity materials into high-aspect ratio diffractive grating by using supercritical CO₂ fluids

研究代表者

北條 大介 (Hojo, Daisuke)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30511919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界CO₂に分散するGd₂O₃ナノ粒子を合成し、中性子位相イメージング用回折格子にナノ粒子を均一に埋め込みナノ粒子超格子構造を形成する技術の開発を目指した。超臨界CO₂流体に分散するナノ粒子の合成は2段階で行った。前駆体をオレイン酸添加Tri-n-octylamine溶液中にてオレイン酸修飾Gd₂O₃ナノ粒子を合成した。その後、配位子交換法を用いて、修飾オレイン酸をHexafluoroacetylacetone (hfac)に配位子交換しhfac修飾Gd₂O₃ナノ粒子を得た。現在、基板表面を局所的に冷却することにより分散性を低下させることによるCFD法を開発中である。

研究成果の概要(英文)：We proposed chemical fluid deposition (CFD) technique by using supercritical CO₂ fluids and are establishing technique to enable to fill Gd materials into high-aspect ratio trench structures for neutron phase imaging. In this research, we try to develop the technique that impregnation of Gd₂O₃ nanocrystals into the trench to form nanocrystalline supralattice structures by synthesizing supercritical CO₂ dispersed Gd₂O₃ nanocrystals. We deployed 3 step synthesis to obtain those supercritical CO₂ dispersed Gd₂O₃ nanocrystals. First, Gd(III)oleate was synthesized in aqua and then, oleic-acid modified Gd₂O₃ nanocrystals was synthesized from Gd(III)oleate in Tri-n-octylamine by solvothermal method. Finally, hexafluoroacetylacetone(hfac) modified Gd₂O₃ nanocrystals that can be dispersed in supercritical CO₂ were obtained by using ligand exchange. Currently, we are developing CFD method that enables to deposit the nanocrystals by decreasing dispersibility with local cooling on substrates.

研究分野：気・液・固・超臨界流体反応操作

キーワード：ナノ粒子超格子 中性子位相イメージング

1. 研究開始当初の背景

三次元構造物やメソポーラス材料に均一に異種材料を充填する技術は、MEMS 分野、半導体プロセス分野など三次元微細加工プロセスを必要とする多くの分野で将来広く用いられるようになることが期待される。特に、半導体プロセス技術は、さらなる集積化の限界から、デバイス構造が二次元構造から三次元構造にシフトしていくことが既定路線になりつつある。しかしながら、メッキ技術に代わる三次元構造物への異種材料充填技術はほとんど実用化されていない。メッキを均一に行う条件の最適化は難しいため大面積化は困難であり、材料が限られていることなどの問題点があった。さらに将来、様々な応用が見込まれているゼロ次元構造体である機能性ナノ粒子を均一に三次元構造体に埋め込む技術は、ナノ粒子を完全に分散させる技術がまだ確立されていないこともあり、皆無である。もしそのような三次元構造体へのナノ粒子充填技術が確立できれば、例えば、メソポーラス材料等に機能性ナノ粒子を均一に埋め込むことでナノ粒子超格子構造が作製できるため、メタマテリアルなどの光学素子等、様々な派生技術が生まれると期待できる。

申請する研究では、メッキを用いた従来の異種材料充填プロセスの欠点を克服する画期的な方法として、超臨界 CO_2 を用いた Chemical Fluid Deposition (CFD) 法を提案する。超臨界 CO_2 を用いたプロセスは、超臨界流体が持つ高い浸透性、非破壊性から、メソポーラス材料や複雑な表面を持つ三次元構造体中に異種材料を均一に埋め込むのに最適な技術になると期待される。例えば Cabanas らは、超臨界 CO_2 を用いた CFD 法によって銅を比較的単純なトレンチ構造(周期数百 nm、高さ $1\ \mu\text{m}$)に均一に堆積させることに成功している[1]。

本研究では、本技術の応用例として、超臨界 CO_2 を用いて、まずは比較的単純な高アスペクト比トレンチ構造に金属材料を充填する技術の開発を試みる。一例として、中性子回折格子干渉計のための高アスペクト比 Gd 回折格子の作製を行う。中性子回折格子干渉計は、我が国が起点となって開発が始められた X 線回折格子干渉計から派生したもので、中性子が物体を透過したときの位相シフト

を画像化する技術である。生命・物質科学研究、医療診断、社会インフラの非破壊検査等、多くの応用可能性が期待されており、2000 年代後半から、日本、欧州各国、韓国のグループを中心に開発が続けられている。しかしながら、高アスペクト比 Gd 回折格子(周期は数 μm 、高さについては、吸収の大きい Gd を用いても $10\ \mu\text{m}$ 以上)の作製がネックになっていた。国内では未だ成功例がなく、また欧州、韓国のグループについても、非常に効率の悪い回折格子が辛うじて作製できているのが現状である。さらに、 Gd_2O_3 ナノ粒子についても、超臨界 CO_2 による CFD 法の実現可能性も検証する。それにより、三次元構造体中にナノ粒子超格子構造を構築することで、また新たなシーズ研究を生み出す。様々な化学組成のナノ粒子の合成技術がすでに確立されていることから、 TiO_2 等、 Gd_2O_3 以外の様々なナノ粒子に CFD 法を適用する。

2. 研究の目的

申請する研究では、メッキを用いた従来の異種材料充填プロセスの欠点を克服する画期的な方法として、超臨界 CO_2 を用いた CFD 法を提案し、高アスペクト比トレンチ構造に金属材料を充填する基盤技術を確立する。本技術の応用例として、従来のメッキ技術では作製するのが困難だった高アスペクト比吸収型中性子回折格子を作製する。実際、中性子位相イメージングを行うことでその性能を評価する。さらに超臨界 CO_2 に分散するナノ粒子を合成し、高アスペクト比構造にナノ粒子を均一に埋め込みナノ粒子超格子構造を形成する技術を開発することで、新たなシーズ研究を開拓する。メソポーラス材料や複雑な表面を持つ三次元構造体中にナノ粒子超格子構造を構築することでメタマテリアルなどの新たな材料創生へつなげる。

中性子回折格子干渉計による中性子位相イメージングが実現できた段階で、生命・物質科学分野の研究、医療診断、社会インフラ検査等への応用可能性について検証する。X 線回折格子干渉計にはない特長として、磁性材料のイメージング(偏極中性子の利用)、X 線ではコントラストを得るのが困難な物質(原子番号が近い元素から構成されている物質等)の識別、同位体を利用した選択イメージング等が挙げられる。また中性子ラジオグラフィにおいては、中性子の吸収に由来す

るコントラストしか得られないが、中性子回折格子干渉計は、マルチモーダルな方法として知られており、吸収像、位相像、小角散乱像が一回の撮影で得られるという特長を有している。これらの特長を活かして、本手法の応用分野の開拓を進める。

3. 研究の方法

(1) 「超臨界 CO₂ 分散ナノ粒子の合成」

①オレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の合成

超臨界 CO₂ に分散する Gd₂O₃ ナノ粒子の合成するために、まず、オレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を合成する。オレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子とは、オレイン酸の COO⁻部分が Gd₂O₃ 表面に配位している状態である。GdCl₃/H₂O (0.74 mmol) と Sodium oleate (2.22 mmol) をエタノール 16 g、水 12 g、ヘキサン 28 g を入れた溶液に溶かし、65°C、2 時間攪拌することで Gd₂O₃ ナノ粒子合成のための前駆体 (Gd(III)oleate) を合成した。次に、Gd(III)oleate (0.74 mmol) をオレイン酸 20 μL 添加した Tri-n-octylamine 溶液 7 mL に溶解させ、90°C、減圧下、30 分攪拌したのち、耐圧容器 (容量 5 mL) に前駆体溶液を 3.5 mL 導入し、350°C、1 時間反応させて Gd₂O₃ ナノ粒子を合成した。合成後、遠心分離による洗浄・抽出を行い、シクロヘキサン 10 mL に分散させた。

②Hexafluoroacetylacetone 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の合成 ~超臨界 CO₂ への分散

配位子交換法を用いて、超臨界 CO₂ に分散するように、配位しているオレイン酸の代わりに Hexafluoroacetylacetone (Hfac) を配位させて Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を合成する。シクロヘキサン 1 mL に分散したオレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子 (0.037 mmol) に Hfac、35 mg を溶解させたジメチルスルホキシド (DMSO) 2 g を滴下し、120°C、5 時間攪拌した。合成後、遠心分離による抽出を行い、遠心後の沈殿をオープン (60°C、15 時間以上) で乾燥させた。

(2) 「超臨界 CO₂ プロセスを用いた新規ナノ粒子充填法の開発」

合成した DMSO に分散する Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子と超臨界 CO₂ (12 MPa、40°C) とを混合させることで、Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を超臨界 CO₂ に分散させた。

次に、図 1 に示す CFD 装置を作製して、基板上に Gd₂O₃ ナノ粒子をデポした。この装置

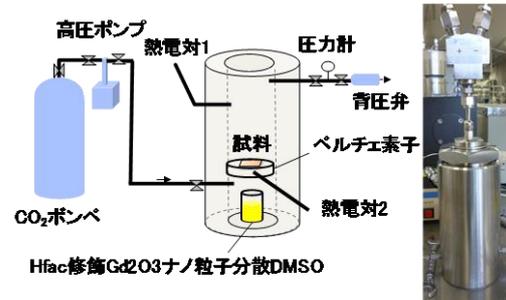


図 1 CFD 装置セットアップおよび実物写真

では、ベルチェ素子により、基板の温度を局部的に低下させることで Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の超臨界 CO₂ への分散性を低下させることで基板に選択的にナノ粒子をデポさせる。

4. 研究成果

(1) 「超臨界 CO₂ 分散ナノ粒子の合成」

①オレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の合成

計画では当初、超臨界水中での粒子合成を行う予定であったが、超臨界水中では Gd₂O₃ ではなく、Gd(OH)₃ が合成された。また、表面におけるオレイン酸の有機修飾も行えず、粒径が大きくなった (~100 nm) ことから、超臨界水中での Gd₂O₃ ナノ粒子合成は断念し、Solvothermal 法に切り替えた。当初、Solvothermal 法を用いてもなかなか粒子合成がうまくいかなかった。特に、オレイン酸を直接溶媒として用い、オレイン酸中に前駆体 Gd(III)oleate を導入した際、前駆体がオレイン酸に溶解しないことによる不均一条件での合成および、オレイン酸が過剰存在下での Gd(III)oleate の安定性が問題となった。すなわち、400°C においても、前駆体が反応せず、Gd₂O₃ ナノ粒子合成に至らなかった。そこで、反応に適した溶媒探索を行った結果、Tri-n-octylamine が最適であるという結果を得た。また、Tri-n-octylamine とオレイン酸の比を最適化することで、上記合成条件においてオレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子合成に成功した。図 2(a)-(c) に透過電子顕微鏡 (TEM) 像、X 線回折 (XRD) パターンおよびオレイン酸修飾確認のための赤外分光 (FTIR) スペクトルを示す。TEM 像および XRD パターンから結晶性の悪い 2 nm 程度のナノ粒子が合成できていることが分かる。また、FTIR スペクトルから、1430 および、1540 cm⁻¹ にピークが見えていることからオレイン酸が配位していることが分かった。

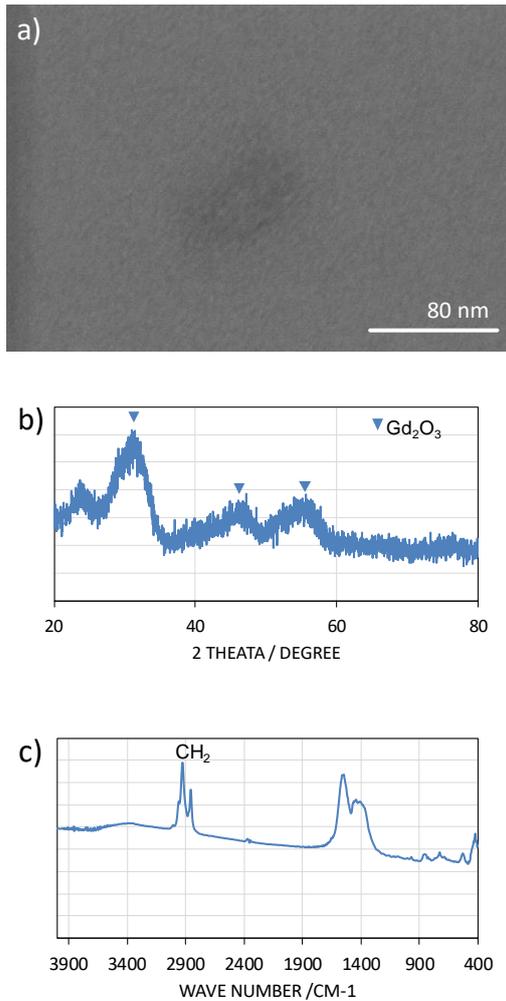


図 2 (a) オレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の TEM 像、(b) XRD パターン、(c) FTIR スペクトル

②Hexafluoroacetylacetone 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の合成 ～超臨界 CO₂ への分散

合成したオレイン酸修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子は、超臨界 CO₂ に分散しないため、超臨界 CO₂ に分散するように修飾分子をオレイン酸から他の分子に交換する。そのために、本研究では、配位子交換法を用いた。

本研究では、カテコール基を有する 4-tert-Butylcatechol(TBC)、リン酸基を有する Di-tert-butylphosphate (DBP) および Hfac を用いた。図 3 に各分子で配位子交換した後の修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の FTIR スペクトルを示す。配位子交換後の修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の FTIR スペクトルから TBC との交換はオレイン酸に起因するピークが残っていることから、完全には置換されていないことが分かる。また、DBP および Hfac との交換はこれらオ

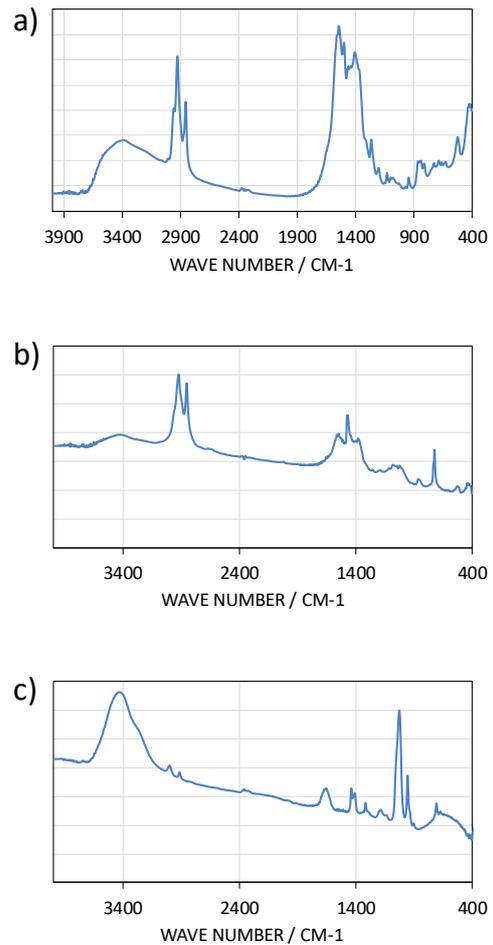


図 3 配位子交換後の修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の FTIR スペクトル (a) TBC、(b) DBP、(c) Hfac

レイン酸に起因するピークが消失していることおよび、DBP、Hfac 固有のピークが確認できることから、それぞれ、DBP 修飾、Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の合成に成功した。

(2)「超臨界 CO₂ プロセスを用いた新規ナノ粒子充填法の開発」

得られた DBP 修飾、Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を超臨界 CO₂ に分散させた。乾燥後の状態ではどちらの修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子も 12~15 MPa、40~60°C の条件で分散を確認することはできなかった。分散の確認は窓付き耐圧容器を用い、目視で行った。そこで、Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を DMSO に分散させた状態で超臨界 CO₂ に再分散させることを試みた。

(図 4 (a)) DMSO は超臨界 CO₂ と混合することは分かっている。この結果、DMSO に分散させた Hfac 修飾ナノ粒子は 12 MPa、40°C の超臨界 CO₂ と完全に混合した。(図 4 (b)) 15 分後、分散溶媒が瓶の外へ流れ出している

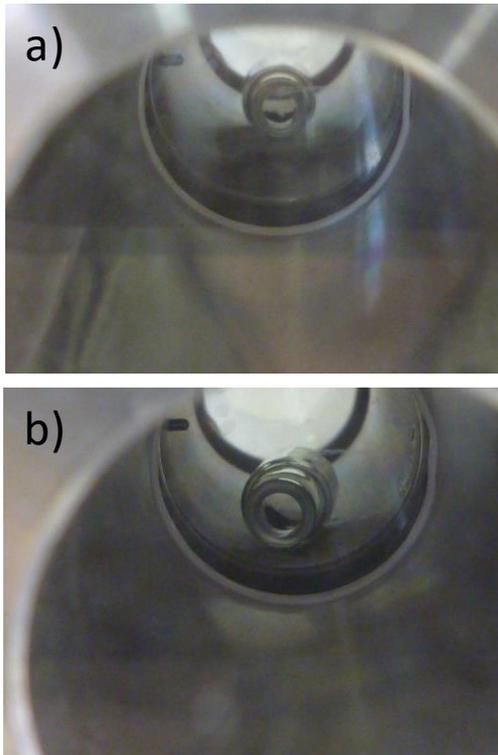


図 4 Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子分散 DMSO の超臨界 CO₂ との混合 (a) CO₂ 導入前 (b) CO₂ 導入して 15 分後

様子が分かる。また、写真では確認が難しいが、超臨界 CO₂ の色が薄い黄色に変色している。一方、TBC 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子は超臨界 CO₂ と混合する溶媒への分散を確認できなかった。

次に、CFD 法を用いて、基板上に Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の堆積を試みた。今回は、中性子回折格子干渉計に使用する高アスペクト比構造を有するパターン基板を使用せず、CFD 法がうまく行えるかテストすることを目的とした。結果、Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の分散条件である超臨界 CO₂ を 40℃に保ち、基板をベルチェ素子で冷却しようとしたところ、逆に、基板温度の上昇がみられた。これは、ベルチェ素子自体の発熱が原因と考えられる。ベルチェ素子の放熱対策として、素子下部から銅板を容器底部に接地させていたが、それでは放熱が不十分であることが分かった。現設計では、ベルチェ素子がある基板ホルダーを容器の蓋に吊り下げる構造になっている。このため、ベルチェ素子の放熱が不十分だと考える。容器底部にベルチェ素子を埋め込み、容器の底部を直接冷却する必要がある。

現時点では、局所温度低下による Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の分散性低下による CFD が行えていない。しかしながら、温度が 40℃以下では Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子の分散性が著しく低いことは実証済みである。そのため、局所冷却が成功するか否かが CFD の成功のカギとなる。今後、ベルチェ素子の冷却を効率的に行えるように上述したように装置を設計しなおす予定である。また、基板上への CFD が行えることを確認次第、中性子回折格子干渉計に使用するパターン基板に Hfac 修飾 Gd₂O₃ ナノ粒子を充填することを試みる。その後、実際に作成した中性子回折格子干渉計を用いた位相イメージングに取り掛かる。

参考資料

[1] A. Cabanas et. al · 64 · pp53 · 2002.

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 4 件)

- (1) D. Hojo, K. Z. Suzuki, S. Mizukami, T. Adschiri, Magneto-optical Kerr effect characterization of a uniform nanocrystalline Fe₃O₄ monolayer fabricated on a silicon substrate functionalized with catechol groups, *J. Mater. Chem. C*, 4, 2016, 1263-1270, 10.1039/C5TC04310G. 査読あり
- (2) Y. Tanabe, Y. Ito, K. Sugawara, D. Hojo, M. Koshino, T. Fujita, T. Aida, X. Xu, K. K. Huynh, H. Shimotani, T. Adschiri, T. Takahashi, K. Tanigaki, A. Aoki, and M. Chen, Electric Properties of Dirac Fermion Captured into 3D Graphene-Network in High Quality Graphene Sponge, *Adv. Mater.* 28, 2016, 10304-10310, 10.1002/adma.201601067. 査読あり
- (3) Y. Ito, Y. Shen, D. Hojo, Y. Itagaki, T. Fujita, L. Chen, T. Aida, Z. Tang, T. Adschiri, and M. Chen, Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene, *Adv. Mater.* 28, 2016, 10644-10651, 10.1002/adma.201604318. 査読あり
- (4) Y. Ito, M. Izumi, D. Hojo, M. Wakisaka, T. Aida, and T. Adschiri, *Chem. Lett.* 46, 2017, 267-270, 10.1246/cl.161017. 査読あり

[学会発表] (計 14 件)

- (1) D. Hojo, T. Togashi, and T. Adschiri, Self-Assembly of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals in Highly Ordered Nanocrystalline Monolayer, E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014/5/29, フランス
- (2) 北條大介、水上成美、阿尻雅文、単層吸着制御した Fe₃O₄ ナノ粒子の磁気光学特性、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、

- 2014/9/18、北海道大学（札幌市）
- (3) D. Hojo and T. Adschiri, Self-Assembly and Immobilization of Organic-Inorganic Hybrid CeO₂ Nanocrystals synthesized in supercritical hydrothermal condition, 7th Green Solvents Conference, 2014/10/20, ドイツ
- (4) D. Hojo, Self-Assembly and Reassembly of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals synthesized in supercritical hydrothermal condition, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2014/10/27, フランス
- (5) 北條大介、阿尻雅文、CeO₂ ナノ粒子上へ選択的結晶成長させたアナターゼ型 TiO₂ の結晶構造、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015/3/12、東海大学（平塚市）
- (6) D. Hojo, Characterization of nanoscale heterogeneous interfaces between anatase-type TiO₂ and CeO₂ nanocubes self-assembled on the substrate, 5th International Colloids Conference, 2015/6/22, オランダ
- (7) D. Hojo, H. Ohara, T. Aida, T. Noguchi, N. Aoki, G. Seong, S. Takami, and T. Adschiri, Surfactant-free Supercritical Hydrothermal Synthesis of high-crystalline Pyrochlore-type La₂Zr₂O₇ Nanoparticles for Coating process, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015/6/22, 一橋大学（千代田区・東京都）
- (8) D. Hojo, Characterization of nanoscale interfaces of epitaxially grown anatase-type TiO₂ on CeO₂ nanocubes self-assembled on the substrate, Energy Materials Nanotechnology Spain Meeting, 2015/9/2, スペイン
- (9) 北條大介、鈴木和也、浅尾直樹、水上成美、レイヤーバイレイヤーセルフアセンブリー法を用いた Fe₃O₄ ナノ粒子膜相制御と磁気光学特性、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2016/9/13、名古屋国際会議場（名古屋市）
- (10) 北條大介、阿尻雅文、高濃度・高分散ナノフルイドのナノテクノロジーへの応用、化学工学会 第 81 年会、2016/3/15 吹田
- (11) 北條大介、鈴木和也、浅尾直樹、水上成美、阿尻雅文、Fe₃O₄ ナノ粒子単層膜及び多層膜の磁気光学カー特性評価、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/3/19、東京工業大学（目黒区・東京都）
- (12) 北條大介、鈴木和也、浅尾直樹、水上成美、阿尻雅文、Fe₃O₄ ナノ粒子単層膜及び多層膜の磁気光学カー特性評価 II、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016/9/13、朱鷺メッセ（新潟市）
- (13) D. Hojo, H. Ohara, T. Aida, T. Noguchi, N. Aoki, G. Seong, S. Takami, and T. Adschiri,

Surfactant-free Supercritical Hydrothermal Synthesis of high-crystalline Pyrochlore-type La₂Zr₂O₇ Nanoparticles, 8th Green Solvents Conference, 2016/10/18, ドイツ

- (14) 北條大介、鈴木和也、浅尾直樹、水上成美、阿尻雅文、レイヤーバイレイヤーセルフアセンブリー法を用いた Fe₃O₄ ナノ粒子多層膜の作製とその磁気抵抗評価、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14、パシフィコ横浜（横浜市）
〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北條 大介 (HOJO Daisuke)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：30511919

(2) 研究分担者

矢代 航 (YASHIRO Wataru)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：10401233