

平成22年 5月28日現在

研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19205029  
 研究課題名（和文）不均一液相界面を利用した新規液相析出プロセスによる微細材料の創製  
 研究課題名（英文） Novel fabrication of fine materials using liquid phase deposition process with Heterogeneous liquid-liquid interface  
 研究代表者  
 出来 成人 (DEKI SHIGEHITO)  
 神戸大学・工学研究科・名誉教授  
 研究者番号：10101065

## 研究成果の概要（和文）：

液-液界面を有する油水反応場における液相析出反応について検討した。逆相ミセル内・高分子溶液中の高分子鎖近傍でのTi反応系において、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子が生成することが明らかとなった。同様にSn, SnSi系酸化物ナノ粒子の合成にも成功した。液液界面における反応は水の活量の低下の影響を受けオキシフッ化物の生成が優勢であることを明らかにした。本研究の目的は早期に達成され、2009年9月に研究を終了した。

## 研究成果の概要（英文）：

The liquid phase deposition (LPD) of metal oxide thin films at the liquid-liquid interface was investigated. Just after the start of the LPD reaction, depositions were observed continually at the liquid-liquid interface. The deposition grew two-dimensionally into a self-standing film with thickness of 1 μm and domain size of up to ca. 1 mm without any solid substrates. The self-standing film was formed with asymmetrical morphology, which consisted of flat surface on the side of the liquid-liquid interface and relatively rough surface on the side of the bulk solution. The structure was characterized by Raman spectroscopy, confirming that metastable ammonium titanium oxide fluoride (NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub>) was first deposited at the liquid-liquid interface, on which anatase-type titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) was deposited second to forming the asymmetrical bilayer structure.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	28,900,000	8,670,000	37,570,000
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	38,600,000	11,580,000	50,180,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：液相析出法・逆相ミセル・酸化チタン・アナターゼ・ナノ溶液・異相共存場・酸化スズ・酸化物ナノ粒子・液-液界面

## 1. 研究開始当初の背景

近年のエレクトロニクス分野を中心として加速されている軽薄短小化に伴い、機能性材料の薄膜化・微細化が強く要求されており、基板の表面形状に沿って成膜するオン・サーフェイス・プロセス (On-surface process) が一般的となった。この薄膜調製に関して、古くから CVD や蒸着法などが用いられているが、複雑な表面にも緻密な薄膜を均一に調製する方法として、溶液を用いる製膜法は大きなエネルギーを必要とせず、環境負荷も少ないソフトプロセスであることから「ソフト溶液プロセス Soft Solution Process (SSP)」と呼ばれ、環境・エネルギー問題への関心の高まりと共に注目を集めるようになってきた。とりわけ、申請者らが開発している液相析出法 (LPD 法, Liquid Phase Deposition Method) および液相充填法 (LPI 法, Liquid Phase Infiltration Method) は、金属酸化物の薄膜もしくはセラミックス様の多結晶ナノ構造体 (ナノセラミックス) を各種基板またはテンプレートを処理溶液に浸漬させることにより、溶液内平衡反応を利用して自己析出・成長型の成膜反応である。この LPD 法・LPI 法により、様々なスケールを有する規則構造や単分散状態を有する高次構造セラミックスを調製することが出来ることが明らかとなってきた。我々はこの LPD 法を様々な電子・化学デバイスに適用する手法について学術的な観点から研究として「水溶液反応によるセラミックス合成における形状と構造制御」が主であり、数 10nm の空間規則性を有するセラミックスの合成を行い、新規デバイスの例として、VOC、水素各センサへの適用や、電気化学材料への適用が試みられてきた。このような金属酸化物はより微細なナノレベルの構造を有することによって、光学、半導体、電子セラミックス等、様々な分野において重要な量子的機能を発現し、分子機能素子としての材料展開が期待されていた。しかしながら、その製法については物理的手法が主であり、精緻な組成制御を行うことはきわめて困難であるとされている。液相析出法は他の方法と比較して、反応時間が相対的に長く、また溶存種の拡散速度と平均自由行程が気相法における反応種と比較して非常に小さくかつ均一であるため、数 nm オーダの単分散単結晶粒子の調製やミセル内析出なども可能であることがすでに見いだされている。

## 2. 研究の目的

すでに述べたように、この手法によって、単なる薄膜形状にとどまらず、不均一界面を用いた自立構造を有する酸化物の合成を行い、反応速度やその構造制御が容易である利点を生かした、新規金属酸化物構造体を創製

する。液相析出法自身が、溶液内平衡反応による特徴ある反応系であることから、図 2 の①金属フッ化物錯体の溶液内平衡にも関連する反応機構の解明、すなわち反応中間体の解明や薄膜結晶構造との相関から、④反応合成プロセスの技術確立 (温度・反応溶液回収率など) に至る、基礎的な知見を重視した新たな無機反応系の創製につながる水溶液反応の解明を試みる。③電気特性・光学特性を中心とする物性測定とその制御を試みる。

## 3. 研究の方法

### 3.1 自立薄膜・酸化物合成時の反応溶液組成制御

液-液界面の形状は一般的なマクロスケールの油水界面からミセル構造を有する界面活性剤によって形成されるナノスケールの界面まで、様々なスケールと形状を有する。液相析出法による酸化物析出は、これらの液-液界面において進行することから、界面形状に追従した形状を有するセラミックス構造体の調製が可能である。本項目では、この液-液界面を有する不均一系における液相析出プロセスにおける錯体反応に関する溶液組成およびその制御に関する知見を得て、自立形成多孔性セラミックスの合成法を確立した。

### 3.2 自立薄膜・粒子のキャラクタリゼーション

形成された酸化物の自立薄膜および微粒子に関するキャラクタリゼーションについて X 線構造解析を主に行い、液相析出反応とその際の薄膜の構造形成における界面物性の影響について検討した。

### 3.3 自立薄膜・粒子の機能発現に関わる物性測定

自立薄膜の物性は、通常の基板上において成長した薄膜とは異なる構造や晶形を有することを予備的な検討において見いだしている。この差異は、固相上において成長方向に制約がある状態で結晶が生成する場合と、結晶の成長方向に制約の少ない液-液界面との違いであると考えられる。そのため、通常の実験条件では得ることの困難な金属酸化物を比較的高純度かつ単分散にて得られるという特徴を有することが認められつつある。本項目では、形成された自立膜に関する誘電特性および電気化学的物性の結果から、液相反応による生成物特有の物性を半導体 (例えば  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) や複合酸化物 (例えば  $\text{TiBaO}_3$  系) の新規合成法にフィードバックする。

### 3.4 薄膜合成プロセス技術

薄膜の合成における反応条件の変化は、得

られる薄膜や微粒子の物性に大きく影響を及ぼす。基板上に薄膜を製膜、展開する場合と異なり、液相中においては、物質拡散および対流が反応物の輸送に影響を与えることが考えられ、液相内の物質移動を左右する。液相析出法においては、物質拡散や溶存種の平均自由行程が析出薄膜の構造に直接影響を与えることから、合成時の薄膜調製プロセスにおける反応条件の選択に関する知見について検討する。特に不均一系においては、単に組成制御を行うのみならず、2相共存であることによる攪拌や添加物を溶存させる相を変化させる等の効果を、界面を交差する物質の移動の観点から検討した。

#### 4. 研究成果

ナノ制限空間内に束縛された分子・イオン種はバルク場とは異なった振る舞いを示すことが報告されており、ナノ反応場として化学反応に対する効果を検討することは非常に興味深い。本報告においては常温・常圧下にて金属酸化物が析出する液相析出(以下LPD)法を用いて、熱力学的に安定な逆相ミセル(以下RM) ナノプール内での析出状態を調査することにより、ナノ制限空間の効果に関して検討を行った。

エチレンオキサイド(以下EO) ユニットの親水基として有する非イオン性界面活性剤トリトンX-100(以下、TX100)および油相分散媒として1-ヘキサノール、シクロヘキサンを混合したものをRM溶液とした。前駆体として $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ および $\text{H}_3\text{BO}_3$ 水溶液をRM溶液に均一相になるまで攪拌混合した後、 $30^\circ\text{C}$ 一定で所定時間反応させた。また親水基の影響を検討するためにEOユニットのみで構成されるポリエチレングリコール(以下PEG)をLPD反応液に溶存させ比較検討した。反応開始数分後より単分散なナノ粒子の形成が観察され、 $W_o = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TX100}]$ に従って平均粒子サイズの増大が確認された。この結果はDLS測定から見積もられたRMサイズと相関しており、ナノプール内での反応が示唆される。またXRD測定結果から $W_o$ の減少に伴い $\text{TiO}_2(\text{B})$ が優先的に結晶化することが明らかとなった。対して同一 $\text{H}_2\text{O}/\text{EO}$ 条件におけるPEG共存系ではバルク反応場で確認されるアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ または $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$ 結晶相が得られた。このようにPEG系のような非制限場と比較してRMナノ制限場においては、核形成・成長が場の制限を受けるために局所的な異相構造を有する反応場において生成に有利な結晶相が生成したものと考えられる。同様の結果は $\text{SnO}_2$ 系においても確認された。

さらに、従来行ってきた液-液界面におけ

る析出挙動について金属酸化物の組成および構造に対する反応場が与える影響について検討を行った。さらに液-液界面に電位勾配を付与することにより、その電位差が反応系に与える影響についても検討を行った。光学顕微鏡観察の結果、反応開始から4h経過後の液-液界面には島状の析出物が観察され、時間の経過と共に界面の面内方向への成長が観察された。24h反応後の試料についてSEM観察を行ったところ、有機溶媒側の表面形状は非常にフラットであった一方、反応溶液側の表面形状はラフネスの多いものであった。この結果より液-液界面での反応においては、界面を反応開始点とし、LPD溶液側への結晶成長が起こっているものと考えられる。また、Raman分光法による試料の組成分析を行ったところ、 $\text{TiO}_2$ -anataseと $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$ の存在が確認された。これらの結果から、液-液界面におけるLPD反応プロセスは、初期に $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$ が析出し、次に $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$ からのフッ素引き抜き反応により総析出量の変化が無い状態で $\text{TiO}_2$ -anataseの増加が生じ、その後液-液界面における析出物を基板として固-液界面反応が起きることが明らかとなった。次に液-液界面に電位勾配を生じさせ、実験の析出量の電位依存性を示した。この結果から、界面に電位差が生じている場合には析出量が増大し、その量は電位差の絶対値が大きくなるほど増えることが確認された。これは、界面付近におけるイオンの配向状態に変化が生じ、析出量に影響をあたえるものと考えられる。不均一液相界面を用いた金属酸化物ナノ粒子合成について調製法として従来、高分子水溶液を媒体とする液相析出法により金属酸化物ナノ粒子が得られることを報告してきた。なお、本研究の目的はおおむね達成されたことから、2009年9月に研究を終了した。

#### 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18件)

1. S. Deki, A. B. Béléké, Y. Kotani, M. Mizuhata  
Synthesis of tungsten oxide thin film by liquid phase deposition  
Materials Chemistry and Physics, 印刷中, 査読有
2. M. Mizuhata, A. Hosokawa, A. B. Béléké, S. Deki

- Application of Layered Nickel Double Hydroxide for Alkali Secondary Battery Using the Liquid Phase Deposition Method  
ECS Transactions, Vol.19, No. 27, 41-46, 2009, 査読有
3. M. Mizuhata, Y. Saito, M. Takagi, S. Deki  
Depositing Mechanism of Metal Oxide Thin Film in the Liquid Phase Deposition Process  
ECS Transactions, Vol.16, No. 46, 93-101, 2009, 査読有
  4. S. Deki, Y. Kodama, M. Mizuhata  
Organic Compound/Metal Oxide Hybrid Thin Film Prepared by the Liquid Phase Deposition Method  
ECS Transactions, Vol.16, No. 25, 73-83, 2009, 査読有
  5. S. Deki, A. B. Béléké, Y. Kotani, M. Mizuhata  
Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxide thin films  
J. Solid State Chem., Vol.182, No. 9, pp. 2362-2367, 2009, 査読有
  6. M. Mizuhata, Y. Umekage, A. Nakata, R. Kumaresan, S. Deki  
Room-temperature Synthesis of Monodispersed SnO<sub>2</sub> Nanoparticles by Liquid Phase Deposition  
Chem. Lett., Vol. 38, No.10, pp. 974-975, 2009, 査読有
  7. M. Mizuhata, A. Hosokawa, A. B. Béléké, S. Deki  
Ni-Al Layered Double Hydroxide Prepared by Liquid Phase Deposition  
Chem. Lett., Vol. 38, No.10, pp. 972-973, 2009, 査読有
  8. S. Deki, Y. Kodama, M. Mizuhata  
Organic compound/metal oxide hybrid thin film prepared by the liquid phase deposition method  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.117, No.1363, pp. 326-329, 2009, 査読有
  9. M. Mizuhata, Y. Saito, M. Takee, S. Deki  
Equilibrium of dissolving species in aqueous H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> solution during the liquid phase deposition reaction  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.117, No.1363, pp. 335-339, 2009, 査読有
  10. A. B. Béléké, A. Hosokawa, M. Mizuhata, S. Deki  
Preparation of alpha-nickel hydroxide/carbon composite by the liquid phase deposition method  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.117, No.1363, pp. 392-394, 2009, 査読有
  11. S. Deki, A. Hosokawa, A. B. Béléké, M. Mizuhata  
a-Ni(OH)<sub>2</sub> thin films fabricated by liquid phase deposition method  
Thin Solid Films, Vol.517, No. 5, pp.1546-1554, 2009, 査読有
  12. S. Deki, A. Nakata, Y. Sakakibara, M. Mizuhata  
Deposition of metal oxide films at liquid-liquid interface by the liquid phase deposition method  
J. Phys. Chem. C, Vol.112, No. 35, pp.13535-13539, 2008, 査読有
  13. M. Mizuhata, T. Miyake, Y. Nomoto, S. Deki  
Deep reactive ion etching (Deep-RIE) process for fabrication of ordered structural metal oxide thin films by the liquid phase infiltration method  
Microelectro. Eng., Vol.85, No.2, pp.355-364, 2008, 査読有
  14. Y. Saito, Y. Sekiguchi, M. Mizuhata, S. Deki  
Continuous deposition system of SnO<sub>2</sub> thin film by the liquid phase deposition (LPD) method  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.115, No.1348, pp. 856-860, 2007, 査読有
  15. S. Deki, A. Nakata, T. Miyake, S. Ooka, M. Mizuhata  
Nanofabrication Process for Highly Ordered Porous Materials by the Liquid Phase Deposition Methods  
ECS Transactions, Vol.6, No.11, 11-22, 2007, 査読有
  16. D. Cho, M. Mizuhata, S. Deki  
Synthesis and the luminescence property of Tb<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> thin film by the liquid phase deposition method  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 115, No.1346, pp. 608-611, 2007
  17. A. Nakata, M. Mizuhata, S. Deki  
Novel fabrication of highly crystallized nanoparticles in the confined system by the liquid phase deposition (LPD) method  
Electrochim. Acta, Vol.53, No.1, pp.179-185, 2007, 査読有
  18. M. Mizuhata, Y. Kida, S. Deki  
Enhancement of photoluminescence from Eu<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> in SnO<sub>2</sub> inverse opal structure prepared by the liquid phase infiltration method  
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.115, No.1347, pp. 724-728, 2007, 査読有

[学会発表] (計 30 件)

1. 水畑 穰, \*池田彩香, 出来成人  
液相析出法によるアルカリ含有チタン酸膜の合成と熱処理  
第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010 年
2. \*S. Deki, T. Hasegawa, M. Mizuhata  
Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Restricted Space of Perfluorosulfonate Ionomeric Membrane: Nafion®  
4th International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites (Nanoworkshop2009), 2009
3. \*長谷川敬士, 水畑 穰, 出来成人  
Deposition of Metal Oxide in Restricted Space by the Liquid Phase Deposition Method  
第 53 回マテリアルズ・テーラリング研究会, 2009 年
4. 水畑 穰, 長谷川敬士, 出来成人  
イオン交換膜中の局所反応場における希土類含有酸化物の合成とその蛍光挙動  
第 26 回希土類討論会, 2009 年
5. 出来成人  
電気化学会学会賞・武井賞受賞講演  
電解質-水系を反応場とする新しい無機材料の創製と電気化学への展開  
電気化学会第 75 回大会, 2009 年
6. 水畑 穰, 長谷川敬士, 出来成人  
液相析出反応によるパーフルオロスルホン酸膜中における酸化ナノ粒子の生成  
日本化学会第 89 春季年会 2009 年
7. S. Deki, Y. Kodama, M. Mizuhata  
Organic dye/metal oxide hybrid thin film prepared by the liquid phase deposition method  
First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2009), 2009
8. S. Deki, A. Nakata, Y. Umekage, M. Mizuhata  
Preparation of Nanoparticles in Solution System by the Liquid Phase Deposition Method  
XI Annual Linz Winter Workshop, 2009
9. 出来成人, 榊原康之, 水畑 穰  
液-液界面を反応場とする液相析出法  
第 47 回セラミックス基礎科学討論会, 2009
10. S. Deki, M. Mizuhata  
Highly dimensional structured metal oxide thin film prepared by the liquid phase deposition  
The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 2008
11. 細川明信, A. B. Béléké, 水畑 穰, 出来成人  
液相析出法による安定化・ $-Ni(OH)_2$  の作製と電極への適用  
平成 20 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2008 年
12. S. Deki, Y. Nomoto, T. Miyake, M. Mizuhata  
Nanofabrication Process for Hierarchical Ordered Materials by the Liquid Phase Deposition Methods  
213th Meeting of The Electrochemical Society, 2008
13. 趙度衡, 水畑 穰, 出来成人  
液相析出法による YSZ 薄膜の作製と導電率測定  
第 25 回希土類討論会, 2008 年
14. 出来成人, 児玉康朗, 水畑 穰  
液相析出法による有機色素含有金属酸化物薄膜の作製  
電気化学会第 75 回大会, 2008 年
15. \*中田明良, 水畑 穰, 出来成人  
ナノ制限空間における LPD 反応の特異性  
日本化学会第 88 春季年会, 2008 年
16. 出来成人, \*野本祐輝, 水畑 穰  
液相充填法による階層を有する金属酸化物構造体の創製  
日本化学会第 88 春季年会, 2008 年
17. 出来成人, 木田友樹, 趙度衡, 水畑 穰  
液相充填法により酸化物反転オパール構造に充填された  $Tb^{3+}$  doped  $ZrO_2$  の発光挙動と形状依存性  
2007 年電気化学秋季大会, 2007 年
18. S. Deki, A. Nakata, M. Mizuhata  
Novel Fabrication Method for Nanoparticles in Polymer Solution by the Liquid Phase Deposition Method  
58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2007
19. S. Deki, A. Nakata, T. Miyake, S. Ooka, M. Mizuhata  
Nanofabrication Process for Highly Ordered Porous Materials by the Liquid Phase Deposition Methods  
211th Meeting of The Electrochemical Society, 2007
20. 出来成人, 榊原康之, 中田明良, 水畑 穰  
液相析出法による液液界面での金属酸化物膜の形成  
電気化学会 74 回大会, 2007 年
21. 中田明良, 水畑 穰, 出来成人  
LPD 析出反応における高分子共存効果の検討  
日本化学会第 87 春季年会, 2007 年

22. 出来成人, 小谷友規, 坂本宗明, 水畑 穰  
液相析出法による酸化モリブデンの製膜  
日本化学会第 87 春季年会, 2007 年
23. 出来成人, 三宅琢也, 水畑 穰  
液相充填法を用いたナノ構造を有する金属酸化物成型体の直接合成  
日本化学会第 87 春季年会, 2007 年
24. 出来成人, 三木秀教, 坂本宗明, 水畑 穰  
液相析出法を用いた銅酸化物薄膜の合成  
日本化学会第 87 春季年会, 2007 年

[図書] (計 1 件)

1. 出来成人, 水畑 穰  
フッ素化学入門 2010—基礎と応用の最前線「第 5 章 無機フッ素系機能材料 5.2 薄膜生成—金属フッ化物錯体を用いた液相析出法」三共出版, 280-289, 2010 年

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

①名称: アルミニウム置換  $\alpha$  型水酸化ニッケルの製造方法、およびこれを用いたアルカリ二次電池用正極活物質  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009- 265608  
出願年月日: 2009 年 11 月  
国内外の別: 国内

②名称: アルミニウム置換  $\alpha$  型水酸化ニッケルの製造方法、およびこれを用いたアルカリ二次電池用正極活物質  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-283734  
出願年月日: 2008 年 11 月  
国内外の別: 国内

③名称: ナノオーダーサイズの三次元周期構造を有した三次元構造体  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2009-178807  
出願年月日: 2008 年 1 月  
国内外の別: 国内

④名称: ナノオーダーサイズの三次元周期構造を有した三次元構造体  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許

番号: 特開 2009-178808  
出願年月日: 2008 年 1 月  
国内外の別: 国内

⑤名称: 高純度酸化モリブデン薄膜およびその製造方法  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2009-046343  
出願年月日: 2007 年 8 月  
国内外の別: 国内

⑥名称: 複合微細構造体およびその製造方法  
発明者: 出来成人, 水畑 穰  
権利者: 国立大学法人神戸大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2008-230925  
出願年月日: 2007 年 3 月  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等  
<http://cx2.scitec.kobe-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

出来 成人 (DEKI SHIGEHITO)  
神戸大学・工学研究科・名誉教授  
研究者番号: 1 0 1 0 1 0 6 5

### (2) 研究分担者

水畑 穰 (MIZUHATA MINORU)  
神戸大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 1 0 2 8 3 8 7 1

梶並 昭彦 (KAJINAMI AKIHIKO)  
神戸大学・環境管理センター・准教授  
研究者番号: 1 0 1 6 9 4 4 3