

## 水溶液からの酸化物薄膜合成 —液相析出法—

龍谷大学 先端理工学部

青井 芳史

### Preparation of metal oxide thin films from aqueous solution. —Liquid Phase Deposition—

Yoshifumi Aoi

Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University

#### はじめに

一般に、薄膜材料の作成法は、蒸着法、スパッタリング法等に代表される物理的成膜法と、化学的気相成長法（CVD: Chemical Vapor Deposition）、ゾルーゲル法、電気めっき等に代表される化学的成膜法に大別される。化学的成膜法のうち、CVD法は気相法に、ゾルーゲル法、電気めっきは液相法に分類される。物理的成膜法は、そのほとんどが真空プロセスを利用したものであり、薄膜中への不純物の混入が少ないという利点があるが、真空やプラズマを利用するために、成膜に際して特別な装置や高エネルギーが必要となる。一方、化学的成膜法は、

CVD法や電気メッキの場合、物理的成膜法に比べて、複雑な形状を有するような基材へも、その表面形状に沿って成膜させることが可能である。また、液相法の場合、溶液中での反応を利用した成膜法であるため、大きなエネルギーを必要としない環境に優しい「ソフト」プロセスであり、近年の環境・エネルギー問題の関心の高まりと共に注目を集め盛んに研究されている。

このような溶液中での反応を利用した成膜法の中で、液相析出法（LPD: Liquid Phase Deposition）という、水溶液中での金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した金属酸化物薄膜合成法がある。本稿では、この液相析出法について、その原理と、単純な薄膜以外の3次元構造体や金属酸化物中空粒子の合成等への応用について述べる。

〒520-2194

滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5

TEL 077-543-7465

FAX 077-543-7483

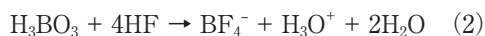
E-mail: aoi@rins.ryukoku.ac.jp

## 液相析出法 (LPD: Liquid Phase Deposition) とは

液相析出法とは、水溶液中での金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した金属酸化物薄膜合成法である。この方法では、処理溶液中に基材を浸漬させるだけで、水溶液中から酸化物が、均一に析出・成長する。液相析出法による酸化物の析出は、次の反応によるものである。金属フルオロ錯体 ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  等) の加水分解平衡反応



金属 Al もしくはホウ酸の添加による平衡反応シフト



つまり、金属フルオロ錯体 ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  等) の加水分解平衡反応系 (1) に、より安定なフルオロ錯体を形成する物質 (金属 Al, ホウ酸: フッ素イオン補足剤) を加えることにより、(2) あるいは (2') の反応が起こる。その結果、(1) 式の反応が質量作用の法則に従い酸化物側にシフトし、基材上に安定な酸化物薄膜が均一に析出・成長する。

この析出反応は、水溶液からの固体析出の反応であり、不均一核生成が均一核生成に優先して起こることにより、処理溶液中に浸漬した基材表面上に選択的に金属酸化物の析出・成長が起こる。また、薄膜は溶液と接した表面に均一に析出するため、基材を選ばず、ガラス、セラ

ミックス、金属、プラスチック等様々な材料、板状、粉体、繊維等の基材形状にかかわらず均一に金属酸化物を析出・成長させることが可能である。これまでに、 $\text{SiO}_2$  をはじめとし、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化鉄、金微粒子含有酸化チタン等の種々の金属酸化物薄膜の合成を報告している。

## 薄膜以外への展開

液相析出法では処理溶液中に浸漬した基材表面上に選択的に金属酸化物の析出・成長が起こる。このことはつまり、基材表面が反応溶液に濡れてさえいれば、その表面上に金属酸化物の析出が起こるということであり、このことを利用して3次元構造体や中空球状粒子を作製することができる。

## 金属酸化物3次元構造体の作成

サブマイクロメートルオーダーの球状ポリスチレンラテックス粒子を自己組織化により3次的に規則配列させたコロイド結晶を作製し、これをテンプレートとして反応溶液中に浸漬し、液相析出法を行うことにより、反応溶液はテンプレートの隙間中に浸透し、表面で酸化物析出反応が起こるため、テンプレートの空隙中が金属酸化物で充填される。その後、テンプレートを熱処理、あるいは溶剤により除去することにより3次的に規則的な空孔を有する金属酸化物インバースオパールが合成できる。図3に、酸化チタンインバースオパールのSEM写真を

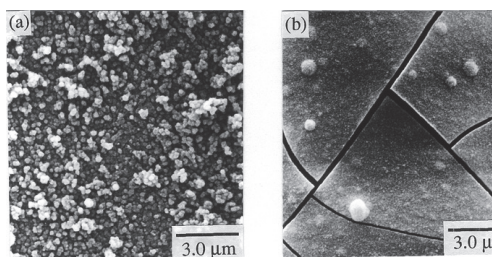


図1 酸化チタン薄膜のSEM像

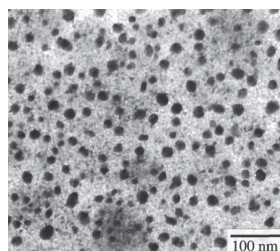


図2 金微粒子分散酸化チタン薄膜のTEM像

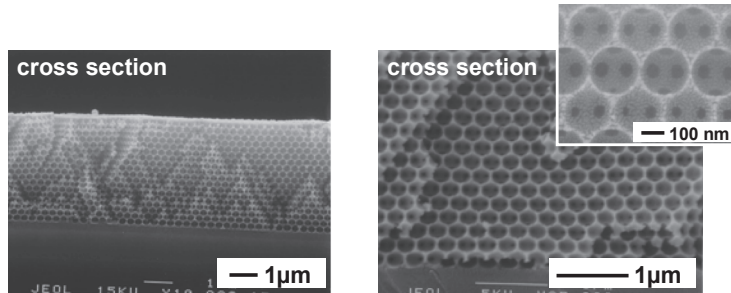


図3 酸化チタンインバースオパール薄膜のSEM像

示す。このようにして得られた酸化チタンインバースオパールは、屈折率の周期的変調構造に基づくフォトニックバンドギャップを示す。

### 金属酸化物中空球状粒子

テンプレートとして、ポリマー微粒子を用い、その表面へ液相液出法により金属酸化物を析出させる事によりコア-シェル粒子が形成される。その後、熱処理あるいは溶剤によりテンプレートを除去することにより、金属酸化物中空粒子を得ることができる。この方法により、これまで、酸化チタン中空粒子、金微粒子含有酸化チタン中空粒子、酸化鉄中空粒子などが合成できている。図4には、酸化鉄中空球状粒子のTEM写真を示す。

### おわりに

液相析出法について、最近の展開例である3次元構造体や金属酸化物中空粒子の合成について概説した。液相析出法は、マイルドな環境下で、特に装置やエネルギーも必要としない環境に優しい合成法といえる。また、本稿でも述べたように、従来の薄膜合成のみにとどまらず、3次元構造体等に代表されるナノ構造材料の合成への液相析出法の応用は、この方法の、水溶液からの基材表面への選択的な金属酸化物（固体）の析出・成長という特徴を活かした材料合成の一つの提案であるといえる。今後、各種金属酸化物薄膜、複合酸化物薄膜の合成のみならず、液相析出法を持つ、他の手法にはない特徴を活かした高機能材料合成への展開が期待される。

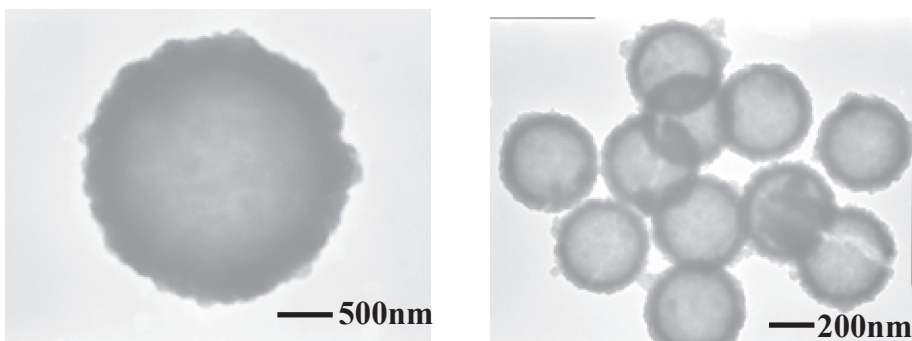


図4 酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 中空球状粒子のTEM像