

ソフト溶液プロセスによる高機能無機材料創製

Invention and Design of High Performance Inorganic Materials by Soft Solution Process

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96R06901)

プロジェクトリーダー

吉村 昌弘 東京工業大学応用セラミックス研究所・教授

コアメンバー

阿部 正紀 東京工業大学大学院電子物理工学専攻・教授

堂免 一成 東京工業大学資源化学研究所・教授

垣花 真人 東京工業大学応用セラミックス研究所・助教授

岡田 清 東京工業大学大学院材料工学専攻・教授

(平成10年4月 平成13年3月)

松本 泰道 熊本大学大学院自然科学研究科・教授

守吉 祐介 法政大学工学部物質科学科・教授

中川善兵衛 東京工業大学応用セラミックス研究所・助教授

(平成8年4月 平成9年1月)

秋田大学工学資源学部・教授(平成9年1月 平成10年3月)



1. 研究目的

現在の人類社会は高度に発展した材料と資源やエネルギーの多量の消費によって支えられています。私たちは「より環境負荷の少ないプロセスで高機能材料を作製する手法を開発しよう、それには生態系や地球環境にできるだけ近い常温・常圧付近の水溶液を用いるプロセス(図1)を用いるべきではないか」と考え、この手法や考え方を「ソフト溶液プロセス」と名付けようと世界に提案してきました。本プロジェクトでは溶液中の反応、あるいは溶液と固体(基材)との界面での反応を熱、電気、電気化学、超音波、光、錯体、あるいはそれらの組合せなどによる励起をうまく使って、低温や低エネルギーの条件下で、いわゆる「環境にやさしい」高機能材料の作り方を目指しました。さらに各種励起を局所的に行うことによるダイレクトパターニング法(図2)の開発も視野に入れました。



図2 ソフト溶液プロセスによるダイレクトパターニング

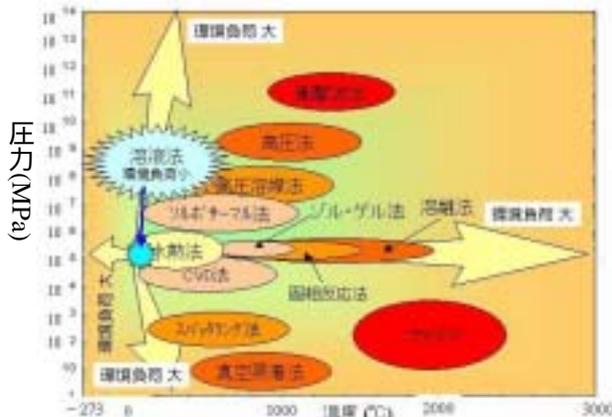


図1 各種の材料作製法と環境負荷

2. 研究成果概要

2.1 錯体重合法(高分子ゲル法)による多成分高機能セラミックスの高純度合成

超伝導、強誘電体などの多機能セラミックスは多成分複合酸化物であるので、均一組成の高

純度試料の合成は容易ではありません。多くの成分イオンを溶液中で錯体化し、それを重合させて三次元の高分子ゲルにしたり複合錯体にしておけば、脱溶媒や熱分解の過程でも偏析を起しにくくなり、組成均一な試料が得られます。この方法により多くの超伝導酸化物、 MTiO_3 ($M=\text{Sr, Ba, Pb}$), $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M=\text{La, Nd}$), LaAlO_3 、準安定ジルコニア固溶体、などの高純度粉体が400~800の加熱で得られています。さらに層状ペロブスカイト型酸化物($\text{K}_3\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_4\text{Nd}_6\text{O}_{17}$)や $\text{RuO}_2/\text{BaTi}_4\text{O}_9$ などの高効率光触媒の開発にも成功しています。またこの原料として水溶性の Ti, Nb, Ta 錯体の合成法も確立しました。

2.2 水熱化学、光化学、超音波化学などによる高機能セラミックスの合成

熱、光、超音波などで溶液又は基材を励起して化学反応を起こすことにより、セラミックスの超微粒子、多結晶膜、単結晶膜、コーティン

グ、多孔体などを実現させることができます。これまでにジルコニアやムライトの微結晶、シリカ微粒球、メソポーラス酸化タンタル、アパタイトウイスキー、カーボン膜、アパタイト又はゼオライトコーティング、 $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ エピタキシャル膜など興味ある材料が得られています。

2.3 電気化学を用いる高機能セラミック膜の直接合成

溶液中の必要なイオンを電気化学的に酸化あるいは還元することにより析出させたり、基板を陽極酸化あるいは陽極溶解させて溶液中の成分と反応させるなどの方法により結晶性複合酸化物の膜を室温から 150 程度の水溶液中で直接合成することができます。現在までにペロブスカイト型酸化物 BaTiO_3 や SrTiO_3 、シーライト型 AMO_4 ($A=\text{Ba}, \text{Ca}, M=\text{W}, \text{Mo}$)、あるいはリチウム複合酸化物 (図3) などの膜が合成できています。これらは誘電体、蛍光体、イオン導電体などとしての応用が期待されています。また、スピネル型のフェライトを種々の基材の上に析出させるフェライトめっき法も発展中で、これらは磁気メモリーから医用材料まで広い応用の可能性があります。これらの手法は高温焼成を必要としないので耐熱性のない基材上にも作製できる (図4) 特長があります。



図3 150 のフロー溶液中で作製した LiCoO_2 膜



図4 ポリアクリル球上へのフェライトめっき膜 (70)

2.4 ソフト溶液プロセスによるダイレクトパターンニング

上記のプロセスの応用として溶液を段階的あるいは連続的に変化させることにより各種の積層膜、傾斜機能膜の作製が考えられます。我々はフロー式の反応セルを開発することにより $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_x$ 膜の作製に成功しました。この際溶液と基材の界面反応を局部的に制御することにより、それらの膜のダイレクトパ

ターニング (図5) も可能です。また、既に広く実用化されているインクジェットプリンターを用いて PdS のパターンニングにも成功しました (図6)。このように溶液中あるいは溶液から局所励起によって化合物セラミックスや半導体のダイレクトパターンニングが可能になったことは画期的で世界中から注目されています。従来の溶液法がパターン形成後必ず焼成や熱分解を必要としていたことに比べて原料やエネルギーの消費が少なく排気ガスも出ないので、はるかに低環境負荷であるからです。さらにこの手法を応用するとセラミックス/金属/有機物を組み合わせたデザインからプロセス、さらにデバイス化までを溶液中でおこなえる可能性もでてきたことになり今後が大いに楽しみです。

本プロジェクトは高機能材料の開発ばかりでなく、水溶液を用いる材料のリサイクルや、廃棄物処理も含めたトータルとしての材料デザインに有効であると思っています。

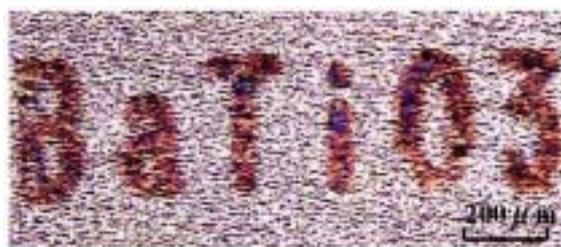


図5 BaTiO_3 のダイレクトパターンニング (室温)



図6 インクジェット法による紙上への PbS のダイレクトパターンニング

3. 主な発表論文

本プロジェクトの内容や成果は 492 報の論文や解説、21 回の新聞発表、12 件の特許(登録中: 2 件、出願中: 10 件)、10 回開催の国際ワークショップやシンポジウム及び 2 冊の図書で発表されています。例えば以下の文献をご参照ください。

- 1) 吉村他、工業材料(ソフト溶液プロセス特集号)、47[4] 106 - 123 (1999)
- 2) 吉村他、MRS Bulletin、(ソフト溶液プロセス特集)2000 年 9 月号
- 3) 吉村、資源と素材、116 [8] 649 - 655 (2000)
- 4) 吉村他、セラミックデータブック 2001、工業と製品 Vol.29, No.83, pp. 137-141 (2001)
- 5) Solid State Ionics、ソフト溶液プロセス国際会議プロシーディング、編集中、(2002)