

# 水溶液からの機能性材料合成

## Fabrication of Advanced Materials from Aqueous Solution

出来成人\*

Shigehito Deki

### Abstract

We have developed and proposed the Liquid Phase Deposition, LPD method as a new nano-fabrication process for preparing metal oxide thin films from aqueous solutions. In this process, metal oxide thin films can be deposited onto various kinds of immersed substrates through the chemical equilibrium reaction between a metal fluoro-complex and metal oxide in aqueous solution. It is very easy and simple to deposit uniform metal oxide films on substrates even with complex morphologies such as glass wool at a room temperature without special equipments. In this review, the introduction of the fabrication for some advanced materials from aqueous solution by the LPD process is shown.

### 1 はじめに

無機材料は古くから耐火材料、建材、顔料、ガラス材料、触媒等、様々な用途に用いられ、その合成、構造、物性については数多くの研究開発がおこなわれてきた。とりわけ、近年、電子材料、光学材料、電池材料として、遷移金属酸化物や多相系酸化物が機能性材料として注目を集めている。これらは高い電荷を持ち、低い電荷を持つ材料と共存することにより、電荷移動を起こさせ、そのエネルギー遷移によって特有の電氣的・光学的、磁氣的機能性を発現させる。それらはエレクトロニクス材料をはじめとして、様々な分野に用いられている。

これら各種無機材料の合成方法は、従来のバルク材料や化合物の合成 (synthesis) という観点から、薄膜、繊維、多孔体、微粒子などといった求められる形状

を有する材料を、求められる場所に構築する材料作製 (material fabrication) に関心が集まりつつある。著者らは、このようなファインな、局所場合成法に on-site synthesis (その場合成) なる用語を用いている。既に、エレクトロニクスの分野では、当に、回路上の要求される場所に、微細なパターンで酸化物、窒化物を薄膜形状で構築することが行われており、また、最近のナノ・テクノロジー分野で用いられているナノ材料合成のためのボトム・アップ法が追い風ともなっている。

中でも近年、薄膜形状を有する各種機能性材料を基板材料上に構築する、いわゆる製膜法が種々提案、開発されている。その中で、著者らは、湿式製膜法の一つとして分類し得る LPD 法 (液相析出法, Liquid Phase Deposition) について、体系的に研究を推進し、その調製方法を確立するとともに製膜された薄膜の種々の物性について検討を行ってきた<sup>1,2)</sup>。また、この LPD 法を発展させ、ナノ形状を有する酸化物セラ

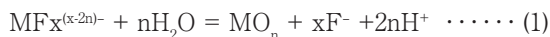
\* 神戸大学工学部教授

ミックスの低温調製法としてLPIプロセス（Liquid Phase Infiltration, 液相充填法）も開発している<sup>3)</sup>。

## 2 液相析出法の概要

LPD法は水溶液中における金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した酸化物薄膜を水溶液から基板上に直接合成する方法であり、反応の概要は以下の化学反応式で表すことができる。

析出平衡反応



析出駆動反応



上記の(1)式で示される水溶液中での金属フルオロ錯体  $\text{MF}_x^{(x-2n)-}$  の加水分解平衡反応（配位子交換反応）が主反応である。この反応系にフッ素イオンと容易に反応し、より安定な化合物を生成するホウ酸もしくは金属アルミニウムを添加することにより、(2)式もしくは、(3)式の反応により、より安定な錯体を形成させることにより、遊離フッ素イオンを消費させ、質量作用の法則に従い(1)式の平衡を金属酸化物析出の方向へシフトさせる。これにより、自然に(1)式の反応が進行し、浸漬した基板上に酸化物薄膜形成が成される。このLPD製膜法は、その名のとおりに、凝縮系である水溶液中における平均自由行程の短い状態での膜の析出（結晶成長）反応であり、微少なエネルギー差を利用する酸化物薄膜製膜法であるといえる。その反応は、生体内におけるバイオ・ミネラリゼーション類似の反応であり、高温、高圧、高エネルギーを必

要とせず、室温付近での穏和な条件下での環境負荷の少ないプロセスであることから、近年 soft solution process (SSP) の中に分類されている。

本プロセスは製膜技術として下記のような多くの利点を有する。

- 1) 大気中での反応であり、高真空・高温等の環境が不要である。
- 2) 反応種の平均自由行程が非常に低く、基板追従性が良い。大面積化も容易である。
- 3) 薄膜材料への組成制御が比較的容易である。
- 4) 製膜後の加熱焼成処理の必要がない。

## 3 液相析出法による酸化物薄膜のファブリケーション

一般的には、これらの酸化物は基板上に薄膜として展開された状態で利用されている。この薄膜の調製方法については、これまで、様々な手法が開発されてきたが、それらは主として、表1に示すように物理的手法と化学的手法に大別される。物理的手法とは、主として乾式製膜法であり、真空蒸着法、スパッタ法等があげられる。一方、化学的手法とは前駆体から最終生成物に至るまで化学反応を伴うものであり、乾式法としてのCVD、湿式法としての電析法、ゾル-ゲル反応物質を利用したスピニングや浸漬法などのゾル-ゲル法等があげられる。双方とも様々な金属酸化物を合成する手法として数多く研究開発が進められている。しかしながら、これらの手法には、いくつかのプロセス上の制約が存在する。例えば、物理的手法においては、金属酸化物の厳密な組成制御が困難である。また、乾式法においては、材料析出の反応の際に高電圧・高真空等の反応条件を要するために、特殊な反応

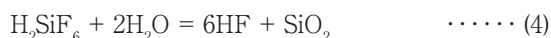
表1 各種薄膜合成手法の特徴

Table1 Various kinds of thin film fabrication processes.

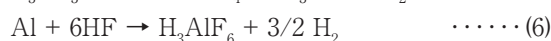
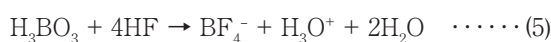
手法	プロセス	手法	長所	短所
物理的手法	乾式	蒸着法	析出速度・膜厚制御が容易	高エネルギーを要する
物理的手法	乾式	スパッタ法	高融点物質に適する	高エネルギーを要する
化学的手法	乾式	CVD法	多様な化合物が生成可能	副生成物等、組成制御が困難 特殊な装置が必要
化学的手法	湿式	電析法	低温プロセス・均一組成膜が形成可能	基板が導電性材料に限定
化学的手法	湿式	ゾル-ゲル法	操作や組成制御が容易 特殊な反応装置が不要	熱処理が必要 基板形状の追従が困難

容器が必要なことが多く、このことは大面積化の困難さの要因となる。また、真空蒸着法は材料を高温まで上昇させるため、材料の破壊を招くことがある。一方、湿式法における、電析法は基板が導電性でなければならないことや、ゾル-ゲル法でも均一な薄膜形状に成型することが困難であることも多い。こういった問題を解決する手法として、金属フッ化物錯体を前駆体とする水溶液からの酸化物析出反応を利用した「液相析出法」が開発された。

この液相析出法は、つぎのような反応機構によって、金属酸化物薄膜を基板上に形成する手法であり、この手法は古くは1949年に米国RCA社に始まり、工業的な展開は1979年にHoneywell社による無反射ガラスコーティングの研究が報告されている。また、国内においては、1980年に日本板硝子社によりガラスの表面エッチングの技術開発過程でSiO<sub>2</sub>の膜析出が見い出され、ソーダライムガラスのアルカリバリア膜として実用化されている<sup>4,5)</sup>。これらの技術はいずれもケイフッ化水素酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)水溶液中のケイフッ化イオン(SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>)が関与する水溶液内平衡反応を利用するものであり、(4)式のような反応により薄膜の形成が進行する。



SiO<sub>2</sub>膜のSi源となる前駆体はH<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>であり、水溶液中においてはつぎの式で示される、配位子交換加水分解平衡が存在する。この平衡反応に対して、フッ素を配位しやすい溶存種を添加すると、系内の遊離F<sup>-</sup>イオンが消費される。すると、平衡が右に傾くため、酸化物生成が進行することになる。F<sup>-</sup>イオンの消費剤としては、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)あるいは金属アルミニウム(Al)が使用され、以下の反応が進行することが知られている。



これらの反応の進行により、溶液中で過飽和となった酸化物が基板上で徐々に薄膜形成を進行させることになる。

### 3.1 処理溶液と反応機構

ケイフッ化水素酸水溶液内の平衡について電気伝導度および可視紫外吸収スペクトル測定を用いて検討を行った。0.01～2.0 Mのケイフッ化水素酸水溶液中に

おける比伝導度は、0.1 M以上の濃度領域において急激な増加が見られた。しかしながら当量伝導度については、0.01～0.5 Mにおいて一定値を示すのに対して、より高い濃度領域では、濃度とともに減少することが明らかとなった。また、電気伝導度の温度依存性より算出された活性化エネルギーは濃度とともに増大した。0.1～1.0 Mにおいては、一定値(8.8 kJ/mol)となり、それ以上の濃度においては、さらに値は増大し、10.5 kJ/molに達した。これらの結果から、濃度により溶存種が変化することが示唆された。本水溶液中の反応系におけるSiO<sub>2</sub>の析出には、溶液反応としてSiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>の加水分解反応が考えられる。そこで、添加剤としてホウ酸あるいは金属アルミニウムが添加されることにより、これらがF<sup>-</sup>イオンの捕捉剤としての役割を果たし、F<sup>-</sup>イオンと安定な錯イオン形成が進むことになる。SiO<sub>2</sub>の析出の際にはこの平衡の移動により行われる。これらの添加剤により析出反応が開始されることから、添加により反応前駆体が生成することが予測される。H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液とSiO<sub>2</sub>添加系との差スペクトルにおいては、図1に見られるように、ca. 240 nm付近に顕著な吸収の増大が認められた。この吸収は、添加SiO<sub>2</sub>量とともに増大するが、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>濃度が増すと同様に吸収強度も増大した。このような挙動はホウ酸添加あるいは、金属アルミニウム添加系においても見られた。また、HF水溶液を添加すると、添加後、ca. 240 nm付近の吸収は減少することから、この吸収は、F<sup>-</sup>イオンの増加により、減少する吸収バンドであることが明らかとなった。また添加量により、溶液

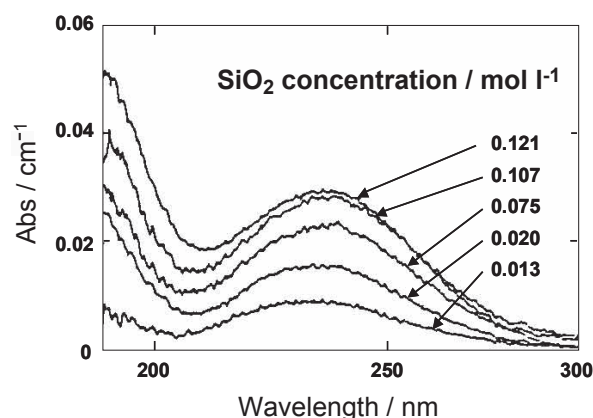


図1 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液の紫外線吸収バンドへのSiO<sub>2</sub>の添加の影響

Fig.1 Effect of adding SiO<sub>2</sub> into 0.1 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> solution on UV spectra.

の電気伝導度の低下が認められた。析出反応の速度は、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  濃度とともに増大した。以上の結果により、この吸収は、Si と F の相対量に依存しており、 $\text{SiF}_6^{2-}$  よりも F 量が少ないケイフッ化物、例えば、 $\text{SiF}_4$ 、 $[\text{SiF}_6 \cdot \text{SiF}_4]^{2-}$  等の溶存種の生成が示唆される。

以上の結果から、金属フッ化物錯体からの酸化物生成において、平衡反応の制御が重要であることが明らかとなり、各種金属酸化物薄膜形成反応についての指針が得られた。

### 3.2 酸化チタン薄膜の合成<sup>6,7)</sup>

酸化ケイ素薄膜の研究結果を踏まえ、酸化チタン薄膜の合成を試みた。金属酸化物薄膜を液相析出法により調製するためには、金属フッ化物錯体が安定に存在し、かつ  $\text{F}^-$  捕捉剤により容易に平衡が移動する金属種を含む水溶液を用いることが必要である。一方、透明  $\text{TiO}_2$  薄膜は、光学的あるいは電気化学的物性において興味深い物性を示すため、様々な分野においてその応用研究が検討されている。 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  水溶液と  $\text{F}^-$  イオン捕捉剤としての  $\text{H}_3\text{BO}_3$  をそれぞれ、0.5 M になるように調製し、反応母液とした。これらの水溶液を所定の濃度に希釈し、反応容器に移し十分に混合した後、薄膜基板として用いた無アルカリガラス (Corning #7059) を脱脂、洗浄後、反応容器内に垂直になるように吊し、静置した。反応温度は 25 °C とした。所定の反応時間後、サンプルを引き上げ、蒸留水にて洗浄後、室温にて乾燥させた。いくつかの試料は 100 ~ 600 °C の範囲で焼成した。形成された薄膜の構造解析について薄膜 X 線回折測定及び IR 測定を行った。また、加熱変化をとらえるため、熱天秤を用いて検討を行った。これらの薄膜は干渉色を示すため、紫外可視吸収スペクトル測定により、膜厚を算出した。

数 10 時間の薄膜形成反応の後、透明もしくは白濁した薄膜が形成されたが、いずれも基板に対して剥がれることなく安定にかつ均一に析出した。析出膜の外見上の違いは、図 2 に示したように、前駆体である  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  および  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の濃度範囲に依存することが明らかとなった。しかしながら、X 線回折測定によると、白濁を伴う薄膜が形成される領域 I、透明膜が形成される領域 II のいずれもアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  であり、また、過剰に  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  が添加されている領域 III においては、 $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  の微結晶体からなることが明らかとなった。このうち、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  が形成される場合において、形成された膜の全体を硝酸にて溶出させ、 $\text{CaCl}_2$  水溶液を用いてフッ素成分の定量を行ったが、フッ素成分は検出されなかった。X

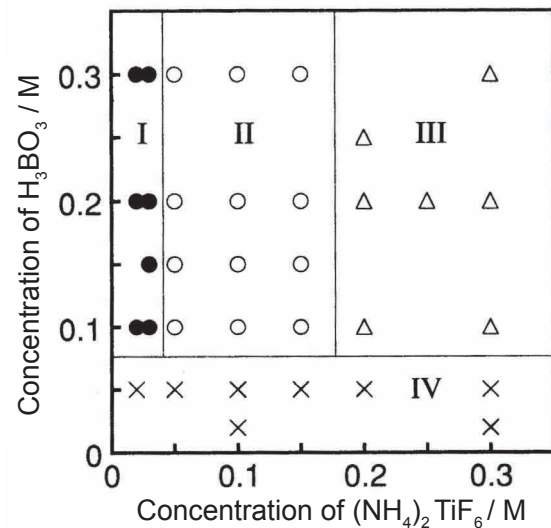


図 2 析出膜の形態、組成と反応溶液組成との関係

● 白濁アナターゼ、薄膜、○ 透明アナターゼ、薄膜、  
△  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  膜、× 析出なし

Fig.2 Relationship between aspect and chemical composition of the deposited film and the concentration range of  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

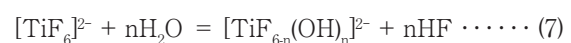
● Hazy anatase, ○ Transparent anatase,  
△  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$ , × No deposition

線回折測定によると、結晶子サイズは領域 II において形成された膜の方が大きいことが認められた。

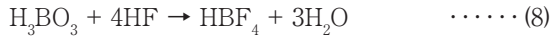
さらに、加熱処理による酸化チタン薄膜の構造の変化について検討した。薄膜に含有される酸化チタンの結晶子サイズを (101) 面のピークに注目して測定することにより、600 °C まで加熱することによって、結晶子サイズは 20 nm 程度まで成長することが明らかとなった。また、600 °C まで加熱すると、アナターゼのピークは認められなくなり、薄膜構造の変化が生ずることが明らかとなった。

赤外吸収スペクトルにより OH 非対称伸縮振動および HOH 変角振動にそれぞれ帰属される ca. 3200, 1620  $\text{cm}^{-1}$ 、および N-H 変角振動に帰属される 1400  $\text{cm}^{-1}$  のそれぞれの位置に吸収バンドが見られた。OH に関する振動は吸着水に、また、NH に関する振動は前駆体である  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  に由来し、薄膜を 300 °C 以上において加熱することによりいずれも消失した。

$[\text{TiF}_6]^{2-}$  の加水分解反応は、Schmitt らが提唱した (7) 式で表される。



しかしながら、質量作用の法則により、F<sup>-</sup>を捕捉する作用を持つ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> を添加することにより平衡は右へシフトし、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> は (8) 式の反応を引き起こす。



その一例として、膜析出量とその析出速度の反応時間に伴う変化を図3の(a)および(b)にそれぞれ示す。

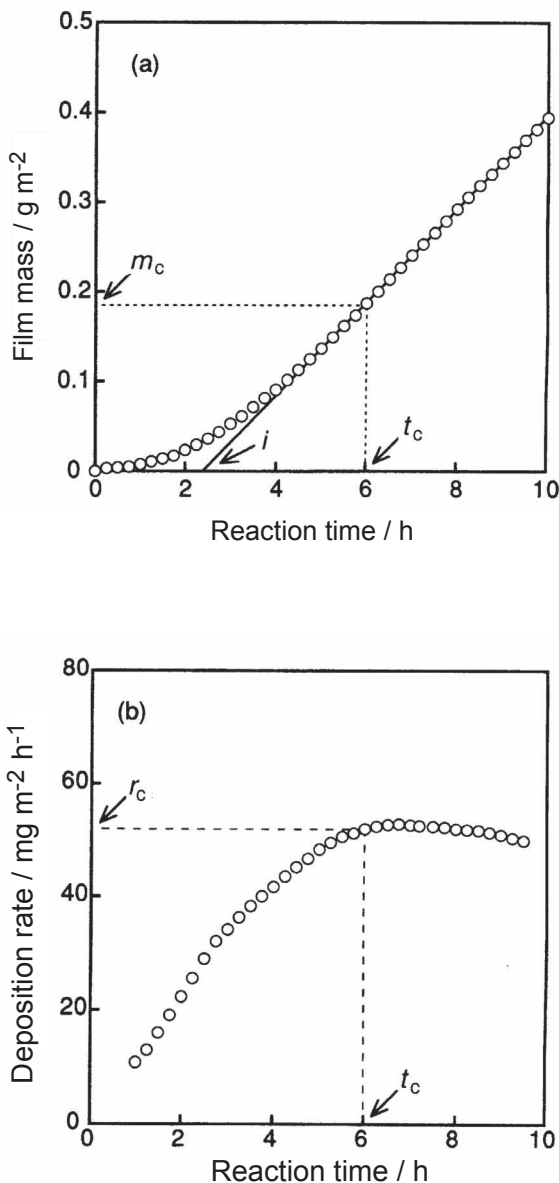


図3 膜析出量 (a) と析出速度 (b) の反応時間変化 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 濃度 : 100 mmol dm<sup>-3</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 濃度 : 150 mmol dm<sup>-3</sup>.  
Fig.3 Dependence of deposited film mass (a) and deposition rate (b) on reaction time. Concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> : 100 mmol dm<sup>-3</sup> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 150 mmol dm<sup>-3</sup>.

以上のように、配位に寄与しないF<sup>-</sup>イオンの捕捉が H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の添加によって生じ、(7) 式の加水分解反応が進行することになる。X線回折測定の結果より、形成された薄膜は TiO<sub>2</sub> であることは明らかであるが、溶液反応としては、[TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> の加水分解反応により生成した [Ti(OH)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> の脱水反応により析出が進むことが考えられる。しかしながら領域 III においては、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> が過剰に存在することにより、加水分解に必要な H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> が十分に供給されず、フッ化チタン酸アンモニウムが過飽和状態となり、基板上に析出すると考えられる。得られた酸化チタン薄膜の走査型電子顕微鏡像を図4に示した。薄膜はいずれも酸化チタンの多結晶体からなる。領域 I において析出した膜の場合、その粒子の集合体は数 100 nm 程度の大きさとなっており、可視光を散乱する要因となることが明らかとなった。一方、領域 II における試料の SEM 像は領域 I における試料より結晶粒子は小さく、可視光による散乱が生じないため、透明となることが明らかとなった。また、領域 II における試料は、加熱処理の途上において脱水等の影響により内部応力が増加し、その結果として薄膜表面に亀裂が生じることが認められた。

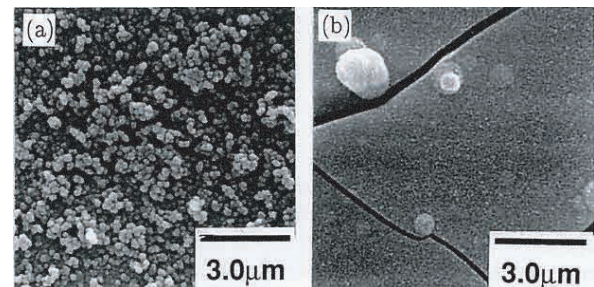


図4 析出膜の走査電子顕微鏡写真 (a) 領域 I (b) 領域 II (図2)  
Fig.4 SEM photograph of the deposited films. (a)Region I and (b)region II of Fig.2.

酸化チタン薄膜の生成過程について水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いて検討した。図5に示すように、反応開始後、6時間後までは反応速度が徐々に増加し、その後9時間後まではほぼ一定の析出速度を示した。この反応速度の変化により、反応の段階は3つに区分される。すなわち、析出速度が (i) 増加する段階、(ii) 一定となる段階、(iii) 減少する段階である。(i) の領域では、同時に行った SEM 観察によって、核

生成の進行が進んでいく段階であることが確認されている。また、(ii)および(iii)の段階では、核成長が進んでいることが認められる。(iii)の段階においては、反応溶液中の反応種の現象によるものと考えられる。ここで、反応速度が一定な領域の析出速度  $r_c$  を用い、膜生成初期段階の誘導時間  $i$  を(9)式により求めた。

$$i = t_c - m_c / r_c \quad \dots\dots (9)$$

ここで、 $t_c$  は反応速度が一定になるまでの経過時間、 $m_c$  はそのときの析出重量である。この算出方法により求めた反応誘導時間  $i$  を用いて、溶液中の  $H_3BO_3$  濃度の効果について検討を行った。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> の濃度は 100 mM に固定し、 $H_3BO_3$  濃度を 125 ~ 200 mM の範囲にて、変化させた。図 6 に示すように、析出膜質量は  $H_3BO_3$  濃度とともに増加し、反応誘導時間は減少する。一方、薄膜形成反応速度は、 $H_3BO_3$  の濃度が 162.5 mM に至るまで、濃度とともに明確に増大した。薄膜形成反応は溶液中の遊離 F<sup>-</sup> イオンの [TiF<sub>6</sub>n(OH)<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> への配位反応により進行し、薄膜形成速度は  $H_3BO_3$  の濃度によって変化することが明らか

となった。

### 3.3 酸化バナジウム薄膜の合成<sup>8)</sup>

酸化バナジウムは、触媒、電池活物質、エレクトロクロミックディスプレイ等、様々な分野において機能性材料として用いられている。とりわけ、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は Li<sup>+</sup> イオンのホスト材料として興味深い。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は Li<sup>+</sup> イオンを可逆的に層間に取り込むことが可能である。そのため、薄膜化により様々な用途に対する展開が期待できる。通常、酸化バナジウム薄膜は、真空蒸着やスパッタ法などの乾式プロセスや電析、ゾル-ゲル法などの従来からの湿式法によって作成されてきた。また、VO<sub>2</sub> は 68 °C 付近で半導体-金属相の可逆的転移を生ずることで知られている。電気伝導度および赤外光の反射率はこの温度付近で急激な転移を示す。VO<sub>2</sub> の結晶は単斜晶から高温型の四面体構造に変化を示す 1 次相転移を起こす。そのため、利用に当たっては、転移中の体積変化による劣化を防止するため、基板上に展開し、薄膜状に成型することが提案されている。VO<sub>2</sub> 薄膜はスパッタ、蒸着、CVD、ゾル-ゲル法等の手法により作製されている。しかしながら、VO<sub>2</sub> 相は組成的に非常に不安定であるため、これらの手法におい

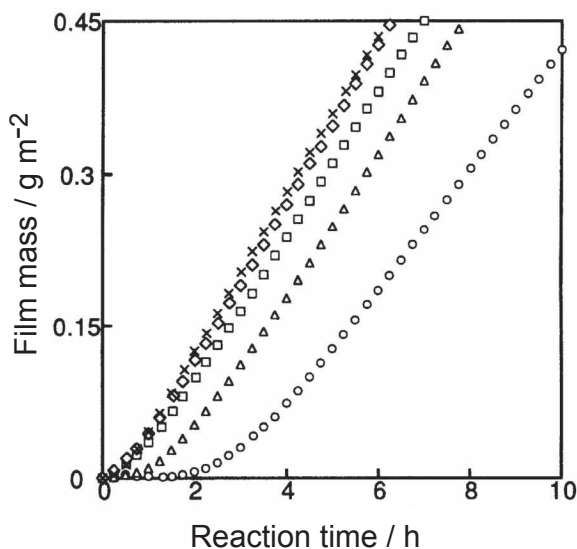


図5 析出量と反応時間の関係  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> : 50.0 mmol dm<sup>-3</sup>. Concentration of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : ○ 125.0, △ 150.0, □ 162.5, ◇ 175.0, and × 200.0 mmol dm<sup>-3</sup>.  
Fig.5 Relationship between deposited film mass and reaction time.  
Concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> : 50.0 mmol dm<sup>-3</sup>.  
Concentration of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : ○ 125.0, △ 150.0, □ 162.5, ◇ 175.0, and × 200.0 mmol dm<sup>-3</sup>.

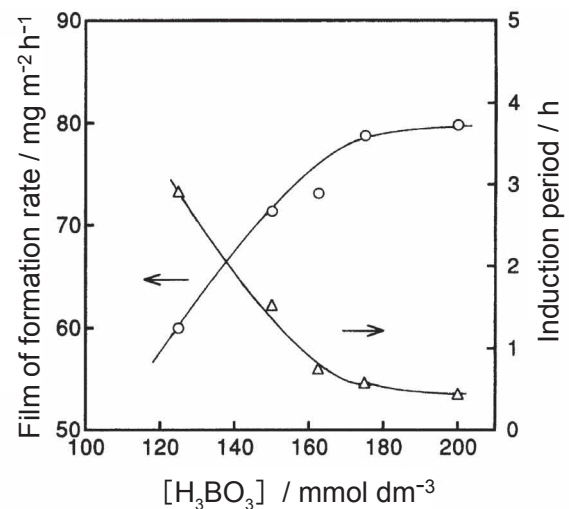


図6 反応速度(○)と誘導期間(△)の  $H_3BO_3$  濃度依存性。  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 濃度 : 50.0 mmol dm<sup>-3</sup>.  
Fig.6 Variation of deposition rate (○) and induction period (△) with concentration of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.  
Concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> : 50.0 mmol dm<sup>-3</sup>.

ては  $\text{VO}_2$  の組成を量論的に得るために、厳密な析出条件を要していた。この  $\text{VO}_2$  膜は酸化バナジウム膜の焼成過程において雰囲気を制御することにより、 $\text{VO}_2$  薄膜が得られると予測される。ここでは、LPD法による  $\text{VO}_2$  薄膜合成法と、得られた薄膜の半導体-金属相転移に関する熱的物性について検討を行った。

酸化バナジウム(V)を5%のフッ化水素酸に溶解させ、反応溶液とした。基板には無アルカリガラス(Corning #7059)を用いた。基板表面をアセトンにより脱脂、洗浄後、反応溶液中に垂直に吊り下げ、析出反応を進行させた。電気化学的物性の測定を行う試料としては、ITOガラス上に析出させた試料を用いた。

析出膜は基板に対して十分な密着性を示した。反応容器の底部には析出膜と同様の茶色の沈殿が生じた。薄膜の色は熱処理により変化した。100℃の熱処理により緑色、200℃において深緑色、300℃において黄緑色、400℃において黄色となった。これらの変化は空気気流中における熱処理において、バナジウムイオンが4価から5価への価数変化に伴うものと考えられる。

様々な温度における熱処理を施したX線回折パターンによると、**図7**に示すように、析出直後の膜および100、200℃において熱処理を施した析出膜は明確な回折パターンが見られるアモルファス状であることが認められた。300℃において熱処理をしたものは結晶性が見られた。回折ピークは300℃で熱処理したものは  $\text{V}_3\text{O}_7$  及び  $\text{V}_2\text{O}_5$  に帰属され、400℃で熱処理をしたものは  $\text{V}_2\text{O}_5$  に帰属されるものであった。 $\text{V}_3\text{O}_7$  はV(IV)からV(V)へ至るバナジウム酸化物の中間相の一つであり、 $\text{VO}_2$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  からなる。これらの結果より、析出膜は熱処理を通じて結晶化および酸化を示すことが明らかとなった。析出膜の赤外吸収スペクトルに関して検討を行った。析出直後の膜、および100℃、200℃の熱処理を行った膜については、すべての吸収ピークがブロードであった。これらの吸収バンドは300℃以上の熱処理によって鋭くなった。析出直後の膜に関する赤外スペクトルにおいては、970  $\text{cm}^{-1}$  に吸収バンドが見られた。この吸収バンドは温度上昇とともに高エネルギー側にシフトした。300、400℃で熱処理した薄膜については1020  $\text{cm}^{-1}$  に吸収バンドがシフトした。これらの吸収バンドは  $\text{V}_2\text{O}_5$  の  $\text{V}=\text{O}$  伸縮振動に帰属される。以上の結果から、析出直後の膜や低温熱処理を施した場合の方が、高温熱処理を施した場合より  $\text{V}=\text{O}$  の結合距離が長いことが明らかと

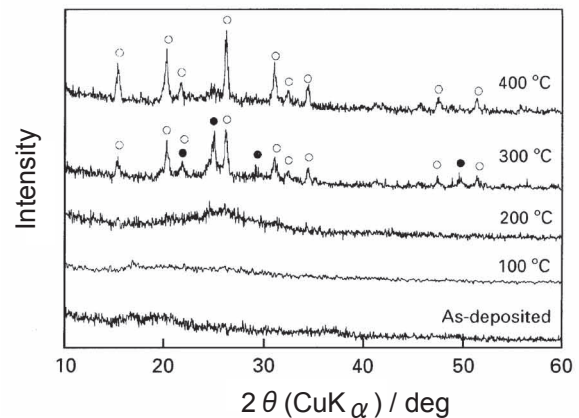


図7 空気流通下、1時間焼成したときの焼成温度による析出膜のX線回折パターンの変化

(○)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (●)  $\text{V}_3\text{O}_7$

Fig.7 XRD patterns of the deposited films calcined at various temperatures for 1 hour under air flow.

(○)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (●)  $\text{V}_3\text{O}_7$ .

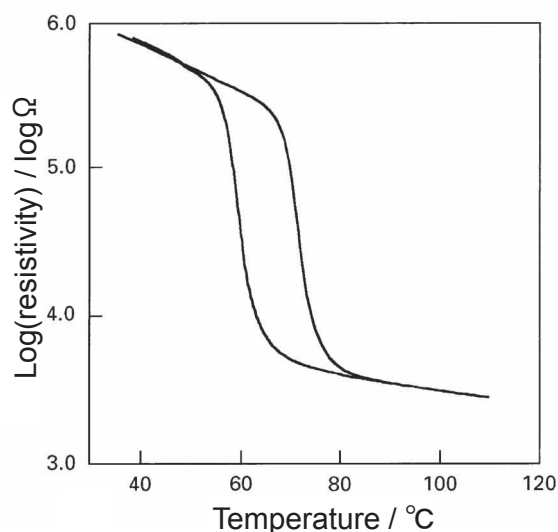
なった。さらに、300、400℃において熱処理を施した膜については、820  $\text{cm}^{-1}$  および620  $\text{cm}^{-1}$  にV-O-Vの変角振動に帰属されるピークが認められた。析出直後および低温熱処理膜における吸収バンドがブロードであることは、この温度領域においてバナジウムイオンと酸素との結合距離に広い分布があるということを示している。これらの結果から、バナジウムイオンの電荷状態は200℃まではV(V)より低い、すなわちV(IV)の状態であることが明らかとなった。3400  $\text{cm}^{-1}$  および1620  $\text{cm}^{-1}$  における吸収バンドはO-Hの伸縮振動とH-O-Hの変角振動に帰属されるが、析出直後の膜、および低温熱処理膜においてのみ認められ、300℃以上の熱処理膜には全く見られなかった。

これらの結果より、析出直後の酸化バナジウム薄膜においては、V(IV)イオンを含むアモルファスにより形成されており、空気中の熱処理による結晶化、酸化が進むことが明らかとなった。

300、400℃において熱処理した析出膜のサイクリックボルタモグラムによると、400℃で熱処理した薄膜は可逆的な酸化還元過程を示し、スパッタ法やスピコート法によって調製された試料について報告されているものと同様な結果となった。これらの過程における酸化・還元は、 $\text{Li}^+$  イオンの脱離・挿入にそれぞれ対応する。薄膜の色は還元過程においては黄色から緑色に変化し、酸化過程においては、緑色から黄色に変色した。300℃において熱処理を施した試料については400℃で処理したものと異なる酸化還元挙動を

示した。還元過程における0.4 Vと0 Vでのピークおよび酸化過程における0.5, 0.6 Vでのピークについては、400 °Cにおいて熱処理を行ったものと同様に見られたが、それに加えて、酸化過程0.2 Vおよび、還元過程-0.1 Vにおいて、新たなピークが見られた。薄膜の色は還元過程においては黄緑色から青灰色に変化した。300 °Cで熱処理した試料に関するX線回折測定においては2つの結晶相、 $V_2O_5$ および $V_3O_7$ が見られる。しかしながら、400 °Cにおいては、 $V_2O_5$ の結晶相のみ認められることから、この酸化還元過程は、 $V_2O_5$ 相と $V_3O_7$ 相において互いに独立して起きていることが考えられる。さらに、これらの反応が300, 400 °Cという熱処理温度の相違によって酸化還元過程および薄膜の色の相違に関係するということが明らかとなった。

つぎに $VO_2$ 膜の電気伝導度について検討を行った。600 °Cで焼成した試料は300 M  $\Omega$  cm以上の値を示しており、ほぼ絶縁状態であった。これは系内における絶縁相の形成によるものと考えられる。そのため、電気伝導度測定は $N_2$ 気流中にて、400 °Cおよび500 °Cで焼成した試料について行った。電気伝導度を $VO_2$ の転移温度付近である40 ~ 110 °Cの範囲において測定を行うと、**図8**に示したように、70 °C付近で急激な変化を示すことが明らかとなった。



**図8** 析出二酸化バナジウム薄膜の抵抗値の温度履歴  
焼成温度：400 °C。

**Fig.8** Typical transition behavior in electrical resistivity of the LPD- $VO_2$  films calcined at 400 °C.

## 4 まとめ

近年、液相析出法が様々な学問分野の上にとって研究・報告されるようになり、製膜プロセスとしての価値が急速にクローズアップされている。著者らのグループにおいても、前述の薄膜の他、金属ナノ粒子/酸化物<sup>9,10)</sup>あるいは傾斜組成薄膜<sup>11)</sup>、高次ナノ構造を有するセラミック構造体<sup>3)</sup>への展開など様々な機能性薄膜の合成を試みている。しかしながら、液相析出法による薄膜の生成・成長過程、また生成した薄膜の物性についてはまだまだ不明な点が多く、学術的、基礎的な視点から液相析出法を捉えることは非常に重要であるといえる。

## 文献

- 1) 出来成人, 青井芳史, 表面技術, **49**, 30 (1998).
- 2) S. Deki, N. Yoshida, Y. Hiroe, K. Akamatsu, M. Mizuhata, and A. Kajinami, *Solid State Ionics*, **151**, 1 (2002).
- 3) S. Deki, A. Horie, S. Iizuka, M. Mizuhata, and A. Kajinami: Proceeding of Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic films, The Electrochemical Society Inc, in press (2003).
- 4) 特開昭 57-196744, 特開昭 60-33233, 特開昭 61-281047
- 5) H. Nagayama, H. Honda, and H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2013 (1988).
- 6) S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi, and A. Kajinami, *Chem. Lett.*, 433 (1996).
- 7) S. Deki, Y. Aoi, Y. Asaoka, A. Kajinami, and M. Mizuhata, *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 733 (1997).
- 8) S. Deki, Y. Aoi, and A. Kajinami, *J. Mater. Sci.* **32**, 4267 (1997).
- 9) Hnin Yu Yu Ko, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1495 (2002).
- 10) Hnin Yu Yu Ko, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, *J. Fluorine Chem.*, **120**, 157 (2003).
- 11) S. Iizuka, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, *Trans. MRSJ*, **28**, 385 (2003).