

水溶液プロセスによる機能性ナノ構造薄膜の創製

Synthesis of Functional Nano-structured Thin Films via Aqueous Solution Process

Key-words : Aqueous solution process, Nano-structured thin film, Ceramics, Nano-materials, Facet control, Morphology control

増田 佳丈

Yoshitake MASUDA

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

1. はじめに

バイオミネラリゼーション (Biomineralization) は生物が鉱物 (ミネラル) を作る現象であり、真珠などの貝殻、骨や歯、魚の鱗、サンゴ、走磁性細菌の磁石、珪藻の珪酸など、さまざまな材料が知られている¹⁾。生物による鉱物形成例の発見ならびにメカニズムの解明が進むにつれ、バイオミネラリゼーションを模倣した炭酸カルシウム等の合成が行われるようになった。その後、さらにバイオミネラリゼーションのコンセプトを発展させ、生物が作っていない機能性材料についても、生物のバイオミネラリゼーション同様に、環境負荷や消費エネルギーの小さな水溶液プロセスによって合成し、高機能材料、高機能デバイスへ展開しようとする試みがなされてきた²⁾。

本稿では、動物や植物による金属酸化物結晶等の形成「バイオミネラリゼーション」について紹介した後、水溶液中での SnO_2 の結晶成長制御について焦点を当てたい。その他、液相での各種セラミックスナノ構造の形成や、ガス・ニオイセンサ、液中分子センサへの展開については、総説^{3)~9)}、論文等を参照頂きたい。

2. 動物や植物による金属酸化物結晶等の形成

動物や植物の体内ではさまざまな結晶が形作られており、「バイオミネラリゼーション」として知られている。その多くは金属酸化物であるが、動物や植物の体内、つまり、水溶液的环境下で結晶成長が実現されているのである。水を溶媒とした水溶液を用いて、動植物の体内の温度である常温で結晶成長や化学反応を進行させている。また、真空や高圧を用いることもな

く、常圧的环境下でそれらを実現しているのである。金属酸化物はセラミックスとも呼ばれている。セラミックスは、磁器や陶器などの焼き物に始まり、現在ではさまざまな電子機器、光学機器、生体材料等に活用されている。それらの合成方法は、数百度での加熱処理によるものであり、金属イオンが十分に拡散するための熱エネルギーを与えて、目的とする組成、結晶構造、微細構造を持つセラミックスを合成しているのである。特に、結晶化のための活性化エネルギーの障壁を超えるためのエネルギーを熱によって与えることがセラミックス合成の基本となっている。そのセラミックスが、動植物の体内では、常温、常圧、水溶液的环境下で合成されているのである。動物の体内における結晶成長は多岐にわたっている。

図1に進化の中で獲得した動物の「バイオミネラリゼーション」を示す¹⁰⁾。

原生動物は、炭酸カルシウム (CaCO_3) や二酸化ケイ素水和物 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ストロンチウム (SrSO_4)、硫酸バリウム (BaSO_4) などを体内で形成しているが、具体的には、珪藻における珪酸質の殻や、放散虫の珪酸質の内骨格、有孔虫の炭酸カルシウムの殻、ハプト藻類の炭酸カルシウムの鱗片などが挙げられる¹¹⁾。熱帯の海などに生息しスポンジ状の骨格を持つ海綿動物は、炭酸カルシウムや二酸化ケイ素水和物に加えて、鉄を利用した $\gamma\text{-FeOOH}$ (レピドクロサイト、 γ 相の水和酸化鉄) の海綿体骨格も作りこんでいる。クラゲ

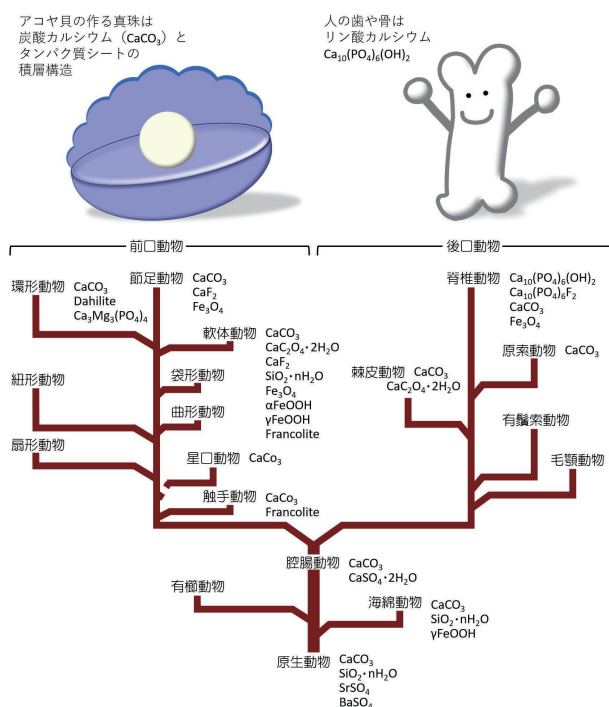


図1 進化の中で獲得した動物のバイオミネラリゼーション

やサンゴ、イソギンチャクなどの腔腸動物（こうちょうどうぶつ）は、炭酸カルシウムや硫酸カルシウム二水和物（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を骨格などに利用している。脊椎動物はカルシウムやリンなどからなる水酸アパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、ハイドロキシアパタイト、水酸化リン酸カルシウム）を骨や歯として利用している他、フルオロアパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ）や酸化鉄（ Fe_3O_4 、マグネタイト）なども合成している。酸化鉄は、バクテリア、鳩、ミツバチ、鮭、ヒザラガイなどで見られ、例えば、ヒザラガイの硬い歯は岩に張り付いた藻類を削り取って食べるのに役立っている¹²⁾。動物にとって身の回りにある元素を体内に取り込んで活用するため、身近な元素である酸素、カルシウム、ケイ素を主成分とした物質が多く、次いで、リン、鉄、マグネシウムなども見られる。地球表面部分（地下約16 km まで）に存在する元素の割合を質量パーセント濃度で表わしたクラーク数との相関が高いのもうなずける（クラーク数の多い元素順：酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタン、塩素、マンガン、リン、炭素、硫黄、窒素、フッ素…）。

3. 結晶成長の駆動力¹³⁾

バイオミネラリゼーションにおいては、動植物の体内における水溶液中で結晶が形成される。結晶成長の駆動力は何であろうか¹³⁾。熱力学第二法則により、「取りうる状態の総数（しばしば、「乱雑さ」とも言い換えられる）であるエントロピー（ S ）が増える方向に進む」という「エントロピー増大の法則」に従うことが我々あるいは物質にも課せられている。多くの現象では、時間経過とともに乱雑さは増し、秩序がなくなり、ばらばらになっていくのが一般である。

水に塩を溶かした際に、どんどん溶けて食塩水になるのが分かりやすいイメージだろうか。規則正しく固体の塩（ NaCl 結晶）を構成していたナトリウムと塩素が溶解し、水中でランダムな位置をとる。溶解が進行している段階では、溶解したナトリウムイオンと塩化物イオンは塩の周囲に多く存在しており、塩から離れるにしたがって、ナトリウムイオンや塩化物イオンの濃度が減少するような濃度勾配が形成されるが、これもまた、時間とともに、水中でのイオンの拡散が進み、やがて、塩が溶けきって十分な時間が経ったのちには、水中ではどの箇所のイオン濃度も等しくなる均一な水溶液となるのである。

しかし、結晶成長においては、例えば、溶液中でばらばらに存在するイオンが規則正しく並び、結晶構造

をかたち作るのである。もちろん、結晶成長も熱力学第二法則を無視しているわけではない。例えば、結晶成長においては、化学結合の形成によるエネルギーの安定化の影響が大きい場合、エントロピーが減少する方向にも事態は進むのである¹³⁾。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

G ：ギブス自由エネルギー、 H ：エンタルピー、 T ：絶対温度、 S ：エントロピー

ある現象が進むためには、 $\Delta G < 0$ となればよい。エントロピーが増大する場合には S が増大するということで $\Delta S > 0$ である¹³⁾。 $T\Delta S$ はマイナスの項であるので、 $T\Delta S$ の増加量が大きければ、おのずと $\Delta G < 0$ となり、その現象は進む。これは、まさにエントロピーが増大する方向に現象が進んだ場合である。一方、 $\Delta G < 0$ として現象を進めるためには、 ΔH に着目することもできる。結晶成長においては、ばらばらのイオンが狭い場所に規則正しく配列し結晶構造をかたち作るのであるから、 $\Delta S < 0$ となってしまう。しかし、その変化量（ $T\Delta S$ ）よりも大きな ΔH の変化量が得られれば $\Delta G < 0$ となり、その現象は進む。結晶成長において、 $\Delta H < 0$ として系のエネルギーを安定化させる方策は、化学ポテンシャルの差（ $\Delta\mu$ ）である。結晶成長を進めることができる駆動力は、化学ポテンシャルの差である。結晶を成長させた方が化学ポテンシャルが小さくなるか、または、結晶を溶かして溶液になったほうが化学ポテンシャルが小さくなるか、によって決まってくる。どちらが化学ポテンシャルが小さくなるかは、融液（氷の例では水）では温度や圧力で決まり、溶液（塩の例では塩水）では温度、圧力、溶質の濃度等の影響を受けた過飽和度で決まる。その他、 $\Delta H < 0$ として系のエネルギーを安定化させる方策には、化学結合の形成も利用される。食塩水中のナトリウムイオン（ Na^+ ）と塩化物イオン（ Cl^- ）は、イオン結合を形成する。ケイ素イオン（ Si^{4+} ）と酸素イオン（ O^{2-} ）では共有結合により二酸化ケイ素（ SiO_2 ）が形成される。水素結合や配位結合が形成される系もある他、分子間のファンデルワールス力、疎水性分子の間の疎水性相互作用なども大きな要因となる。化学反応や過飽和度などを巧みに利用することで、望みの結晶成長を進めることができるのである。

結晶成長は自己組織化現象の一例として扱われることも多いが、同様に自己組織化現象として知られる自己組織化単分子膜の例を紹介したい。自己組織化単分子膜の形成では、溶液中や気相に存在するばらばらの分子が自発的に組織化して単分子膜を形成する。これも乱雑な状態の分子が組織化するためエントロピー（ S ）

が減少している。しかし、例えば、疎水性分子の場合、分子間に働く疎水性相互作用により、エントロピーの減少の影響 ($-T\Delta S$) を補うだけの、 ΔH の減少が得られるため、自己組織化単分子膜の形成が進むのである。

4. ファセット制御法による水溶液中での SnO_2 の結晶成長制御

これまでに我々は、河川水や工場排水中の有害有機分子（ダイオキシンやビスフェノール A 等）や血液中の肝細胞癌マーカー分子を対象とした液中分子センサの実現に向けて、セラミックス多孔体を電極としたセンサを提案している。本センサでは、光を電気シグナルに変える「光電変換」と、対象分子の検知のための「抗原抗体反応」をもとにした新しいセンシング原理を提案している。励起光照射下での光電変換を行い、電流値の変化としてシグナルを得るため、励起光に対して透明であり、導電性を有している基材として、透明導電膜をセラミックス多孔体電極の下層として用いている。特に、非特異吸着の抑制等を踏まえ、透明導電膜としてガラス基板上に形成したフッ素ドープ酸化スズ多結晶膜 (FTO) を用いて、センサの開発を行った。セラミックス多孔体については複数のナノ構造体の開発を行ったが、本稿では、肝細胞癌向け液中分子センサとしての検証を行った酸化スズナノシート集積膜に着目し、水溶液中での結晶成長の解析に焦点を当てたい。

90 °C の蒸留水 (200 cm³) に SnF_2 (870.6 mg) を溶解して SnF_2 水溶液 (25 mmol $\cdot$ dm⁻³) を調製した後、FTO 基板を浸漬し、90 °C にて 24 時間保持した。FTO 基板表面に形成された酸化スズナノシート集積膜は、膜厚約 800 nm であり、厚さ約 5~10 nm、面内サイズ約 100~160 nm のシートの集積体であった (図 2)¹⁴⁾。また、基板からの距離に応じて密度が低下しており傾斜構造を有していた。水溶液中において酸化スズの樹枝状成長が進行し、シート形状を有する単結晶が枝分

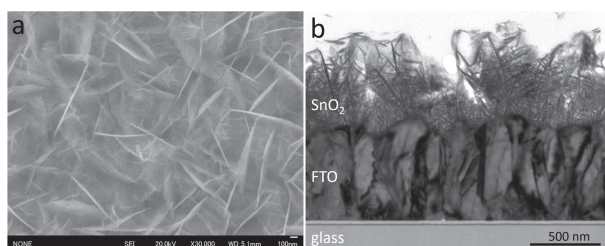


図 2 FTO 基板表面に形成された酸化スズナノシート集積膜の (a) 表面の走査型電子顕微鏡像、および (b) 断面の透過型電子顕微鏡像

かれを繰り返しながら成長した様子が伺える。加えて、溶液中のスズイオン濃度、および過飽和度が連続的に低下したことにより、傾斜構造を形成したと考えられる。

基板に平行方向にスライスした試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。樹枝状成長における SnO_2 単結晶同士の分岐箇所を示す (図 3)¹⁴⁾。

図 3a は、分岐角度 90° で枝分かれしている SnO_2 単結晶シートであり、図 3b, c は、分岐角度 46.48° で枝分かれしている SnO_2 単結晶シートである¹⁴⁾。ともに、分岐箇所にはアモルファス層や他成分、あるいはクラック等が含まれておらず、元となる SnO_2 単結晶からもう一方の SnO_2 単結晶が結晶成長したことが見てとれる。これは、高い強度、電気伝導率、熱伝導率等に対して有益と考えられる。 SnO_2 単結晶シートの分岐箇所 (図 3d) の FFT 像および制限視野電子回折 (SAED) パターンのシミュレーションを用いて、結晶成長モデルを検討した¹⁴⁾。

TEM 像 (図 3d 赤) に示す箇所は、結晶成長モデル

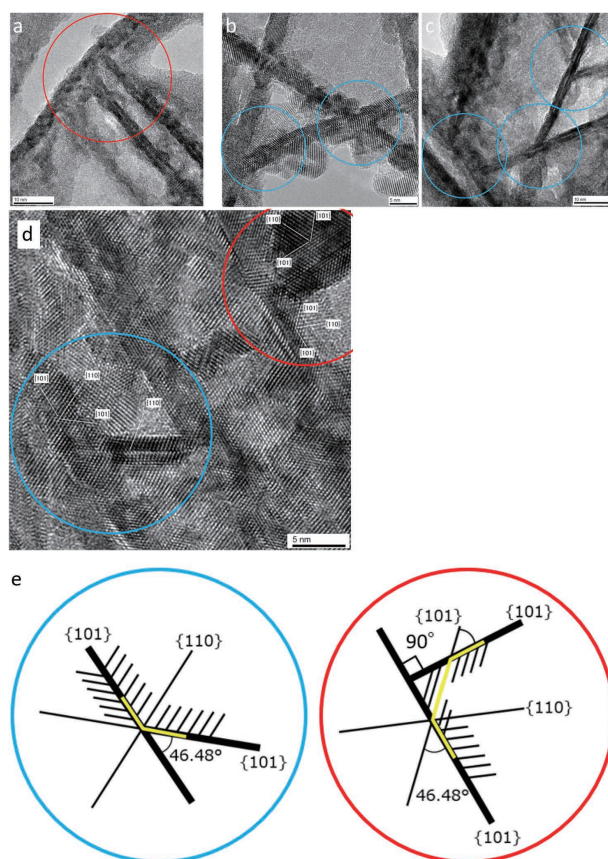


図 3 (a) 分岐角度 90° で枝分かれしている SnO_2 単結晶シート、(b, c) 分岐角度 46.48° で枝分かれしている SnO_2 単結晶シート、(d) 分岐角度 90° (赤) または 46.48° (青) で枝分かれしている SnO_2 単結晶シートの樹枝状結晶成長モデル

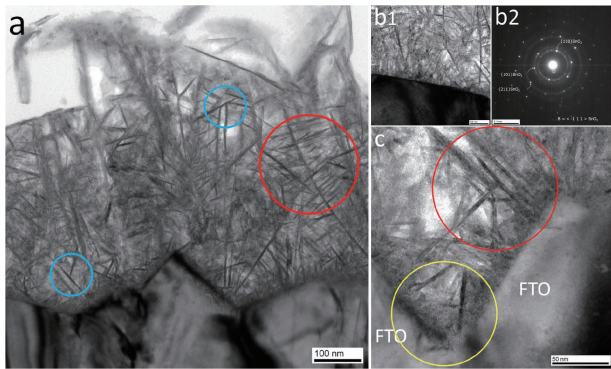


図4 FTO基板表面に形成された酸化スズナノシート集積膜の断面の透過型電子顕微鏡像と電子線回折像

ル(図3e 赤)に示すように、広い{101}ファセットを有するSnO₂ナノシートから、分岐角度90°を持って新しいSnO₂ナノシートが結晶成長したと考えられる。一方、TEM像(図3d 青)に示す箇所は、結晶成長モデル(図3e 青)に示すように、広い{101}ファセットを有するSnO₂ナノシートから、分岐角度46.48°を持って新しいSnO₂ナノシートが結晶成長したと考えられる。これら2種類の分岐角度の樹枝状結晶成長が、「{101}ファセット呈示SnO₂ナノシート樹枝状構造膜」の特徴であり、この成長により、複雑なナノ構造が形成されている。

基板断面方向からの観察においても、大型のSnO₂シートから小型のSnO₂シートが90°の分岐角度で枝分かれしている箇所(赤)が多数見られた(図4a, c)¹⁴⁾。また、SnO₂シート同士が46.48°の分岐角度で枝分かれしている箇所(青)も多く見られた(図4a)。

図4b1の領域に対する電子線回折像(図4b2)からは、FTO基板に由来するSnO₂単結晶を示す強い回折スポットが見られるとともに、SnO₂の{110}、{100}、{200}に帰属されるデバイリングも観察され、SnO₂シートが複数の方向へ成長している様子が示された。図4cのFTO近傍(赤)においては、FTOの結晶面から成長するシートが多数観察された。FTOは緻密なSnO₂多結晶であり、表面には数十nm~数百nmの凹凸が存在する。FTOの大型結晶により構成されるくぼみ部分(黄)においては、数十nm程度のくぼみ先端箇所についても均一にSnO₂シートが形成されており、凹凸基材への均一製膜が可能であることを示している。これも、水溶液中での結晶成長を用いたコーティングにおける利点の1つと言える。

広い(101)ファセットおよび(-10-1)ファセットを持つSnO₂ナノシートのモデルを示す(図5a-c)¹⁴⁾。VESTAプログラム¹⁵⁾およびSnO₂の結晶構造データ

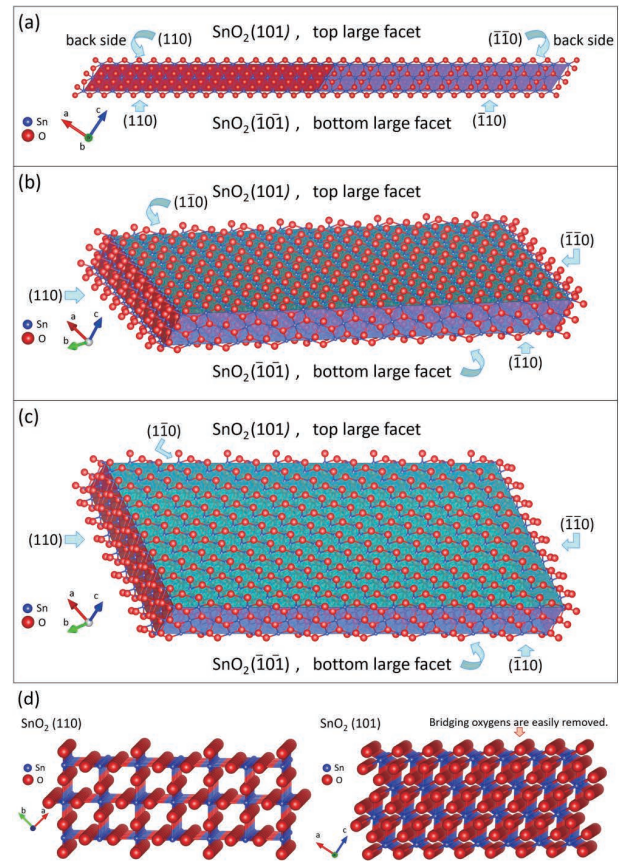


図5 (a-c)広い(101)ファセットおよび(-10-1)ファセットを持つSnO₂ナノシートのモデル、(d)最安定面である(110)および準安定面である(101)の断面のモデル

(COD ID:1000062, The Crystallography Open Database)¹⁶⁾を用いて計算した。(101)と(-10-1)は等価であり、まとめて{101}と表記することもできる。SnO₂結晶の準安定面である。一方、狭い4つの側面は、(110)、(-110)、(1-10)、(-1-10)である。これらは等価であり、SnO₂結晶の最安定面である。等価であるため、まとめて{110}と表記することもできる。通常、最安定面である{110}で囲まれることによって安定化するため、{110}が最も多く見られる面となる。本稿のファセット制御法により形成されたSnO₂ナノシートは広い準安定面を持つ特徴を有している。この準安定面は、酸素欠損しやすいことなどが理論計算から報告されており、これらに伴いガスセンサとしての高い機能が期待されている。

図5dには、最安定面である(110)および準安定面である(101)の断面のモデルを示す¹⁴⁾。(101)においては、最表面の酸素イオンはスズイオンの列に対してブリッジ形状を形成している。この酸素イオンが脱離しやすいため、脱離した酸素イオンの影響および、欠損したサイトの影響等により、センサ等において高い

反応性を示すことが期待されている。本稿では概要のみを示したが、詳細は文献を参照して欲しい。

本稿における酸化スズに限らず、さまざまなセラミックスについて、液相での結晶形成や構造制御が可能となってきた。バイオミネラリゼーションに学んだ水溶液中でのセラミックス合成により、セラミックス科学が一段と進展するとともに、その利点を活かして、新しい構造や機能の発現および他分野との融合が進むことが期待される。

5. まとめ

バイオミネラリゼーションに関する研究の進展により、動物、植物の体内での結晶形成や微細構造形成が明らかになってきている。これらの知見を取り入れ、あるいは、インスピレーションを受けて、さまざまな材料についての水溶液中での結晶形成や微細構造形成が試みられている。これらの研究開発により、高い特性や新しい機能を有する材料が開発されており、この分野の広がり高い可能性を感じることができる。特に、セラミックス分野においては、自然に学び、焼かずにセラミックスを作るという高い理想のもと、基礎科学、応用開発の両面において、研究開発が活発化しており、さらなる発展が期待できる。今後、若い世代の研究者、開発者が、バイオミネラリゼーションや水溶液プロセスによるセラミックス開発の分野に飛び込み、さらなる飛躍を見せてくれることを期待している。自然に学んだ、低環境負荷、低消費エネルギーを基本とする材料開発は、豊かな地球を次世代に残すことへも大きく貢献してくれるだろう。

謝 辞 本研究を進めるにあたってお世話になった多くの方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 渡部哲光, “バイオミネラリゼーション—生物が鉱物を作ることの不思議”, 東海大学出版会 (1997).
- 2) 加藤隆史, “バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製”, シーエムシー出版 (2014).
- 3) 増田佳丈, 白幡直人, セラミックス, **53**, 743-747 (2018).
- 4) 増田佳丈, 齋藤紀子, 河本邦仁, セラミックス, **37**, 615-620 (2002).
- 5) 増田佳丈, セラミックス, **41**, 346-351 (2006).
- 6) 増田佳丈, セラミックス, **44**, 606-612 (2009).
- 7) 増田佳丈, セラミックス, **45**, 80-87 (2010).
- 8) 増田佳丈, セラミックス, **47**, 929-934 (2012).
- 9) 増田佳丈, 齋藤紀子, 白幡直人, 河本邦仁, セラミックス, **49**, 356-360 (2014).
- 10) 和田浩爾 (15章), 奥谷喬司 (編著), “貝のミラクル—軟体動物の最新学”, 15章, 東海大学出版会 (1997).
- 11) 谷村好洋, 辻 彰洋, “科博叢書 13, 微化石の世界”, 東海大学出版会 (2011) pp.1-416.
- 12) M. Nemoto, D. Ren, S. Herrera, S. Pan, T. Tamura, K. Inagaki and D. Kisailus, *Sci. Rep.*, **9**, 856 (2019).
- 13) 黒田登志雄, “結晶は生きている—その成長と形の変化のしくみ”, 株式会社サイエンス社 (1984) pp.29-44.
- 14) Y. Masuda, *Sci. Rep.*, **11**, 11304 (2021).
- 15) K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 16) W. H. Baur and A. A. Khan, *Acta Crystallographica Section B*, **27**, 2133-2139 (1971).

筆者紹介



増田 佳丈 (ますだ よしたけ)

1996年 筑波大学大学院工学研究科博士前期課程修了, 1996-1998年 日本特殊陶業株式会社, 1998-2000年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程, 2000-2006年 名古屋大学大学院工学研究科助手, 2006年 産業技術総合研究所入所. 2018年 産業技術総合研究所 研究グループ長. セラミックスの自己組織化, 形態制御, パターニング, 水溶液プロセス科学, ガス・ニオイセンサ, 分子センサ等に関する研究.
[連絡先] 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門
E-mail: masuda-y@aist.go.jp
URL: <https://staff.aist.go.jp/masuda-y/index.html>