

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-220980

(P2013-220980A)

(43) 公開日 平成25年10月28日 (2013. 10. 28)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
<b>CO1G</b>	<b>19/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G	19/02	A	4G146
<b>CO1B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	31/02	IO1F	4G169
<b>HO1L</b>	<b>31/04</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L	31/04	Z	5F151
<b>B82Y</b>	<b>30/00</b>	<b>(2011.01)</b>	B82Y	30/00		5HO32
<b>B82Y</b>	<b>40/00</b>	<b>(2011.01)</b>	B82Y	40/00		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-94458 (P2012-94458)  
 (22) 出願日 平成24年4月18日 (2012. 4. 18)

(71) 出願人 504147243  
 国立大学法人 岡山大学  
 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100123652  
 弁理士 坂野 博行  
 (72) 発明者 高口 豊  
 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号  
 国立大学法人岡山大学 大学院環境生命科学研究科内  
 (72) 発明者 田嶋 智之  
 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号  
 国立大学法人岡山大学 大学院環境生命科学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物の製造方法

(57) 【要約】

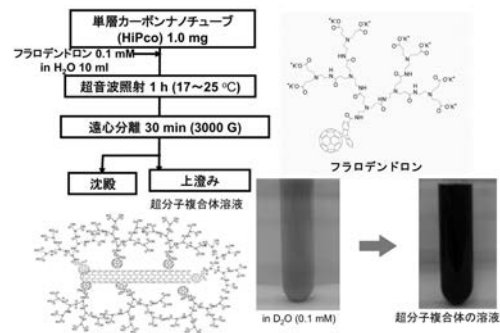
【課題】

本発明は、簡便に微細構造を付与した構造体を提供することにある。

【解決手段】

本発明の酸化物の製造方法は、カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも1種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも1種の骨格に結合した化合物の水溶液と、単層ナノチューブ、多層カーボンナノチューブから選択される少なくとも1つのカーボンナノチューブとの混合液に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属アルコキッドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カルボン酸、第 1 級アミン、第 2 級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも 1 種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラーレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも 1 種の骨格に結合した化合物の水溶液と、単層ナノチューブ、多層カーボンナノチューブから選択される少なくとも 1 つのカーボンナノチューブとの混合液に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の金属を含む金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする酸化物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記化合物が、フラロデンドロンである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記混合液が超音波処理されている請求項 1 又は 2 項に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記混合液を遠心分離し、前記混合液の上清に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の金属を含む金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造する請求項 1 ~ 3 項のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記金属アルコキシドが、 $R'_nSn(OR)_{4-n}$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $R'_nSi(OR)_{4-n}$ 、 $Mg(OR)_2$ 、又は  $Zr(OR)_4$  (但し、R はアルキル基、R' は官能基を示す。) から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の方法により得られる酸化物。

## 【請求項 7】

前記酸化物が、八ニカム構造である請求項 6 記載の酸化物。

## 【請求項 8】

前記酸化物が細孔を有する請求項 6 又は 7 項に記載の酸化物。

## 【請求項 9】

前記細孔の大きさが、200 ~ 400 nm である請求項 6 ~ 8 項のいずれか 1 項に記載の酸化物。

## 【請求項 10】

請求項 6 ~ 9 項のいずれか 1 項に記載の酸化物からなる半導体材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸化物の製造方法に関し、特に微細構造を有する酸化物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

昨今、電子素子の半導体材料として様々な無機半導体が用いられている。半導体材料の構造は、その性能を大きく左右させるため、現在までに、色素増感太陽電池や廃棄ガス浄化のための光触媒などの分野で、さまざまな微細構造を構築させる技術が研究されている。

## 【0003】

特に、色素増感太陽電池では、電極部分での表面積をかせぐために、電極表面を凹凸形状とする微細構造を構築することが行われている。

## 【0004】

その多くは物理的に鋳型を用いる手法や、マスク処理によって微細構造を構築させる技術が多い。例えば、八ニカム状多孔質フィルムを鋳型とし、無電解めっきや電界めっきにより、鋳型の構造を反映した微細構造の半導体を提供する技術、半導体の表面をエッチン

10

20

30

40

50

グ等によってパターン化する技術が知られており、電子素子材料としての応用を指向した利用研究が行われている。(特許文献1)。

【0005】

【特許文献1】特開2005-59125号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、既知の方法では、微細構造を構築するには特殊な工程が必要で、簡便ではなかった。また、溶液プロセスで混ぜるだけで微細構造を構築した例はない。またコストの高い、真空蒸着やメッキなどの技術を必ず必要とする。

10

【0007】

そこで、本発明は、簡便に微細構造を付与した構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明者らは、単層のカーボンナノチューブの周囲に金属を積層した構造物の形成について、種々検討した結果、本発明の酸化物の製造方法を見出すに至った。

【0009】

本発明の酸化物の製造方法は、カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも1種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも1種の骨格に結合した化合物の水溶液と、単層ナノチューブ、多層カーボンナノチューブから選択される少なくとも1つのカーボンナノチューブとの混合液に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする。

20

【0010】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記化合物が、フラロデンドロンであることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記混合液が超音波処理されていることを特徴とする。

30

【0012】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記混合液を遠心分離し、前記混合液の上清に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする。

【0013】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記金属アルコキシドが、 $R'_nSn(OR)_{4-n}$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $R'_nSi(OR)_{4-n}$ 、 $Mg(OR)_2$ 、又は $Zr(OR)_4$ (但し、Rはアルキル基、R'は官能基を示す。)から選択されることを特徴とする。

【0014】

また、本発明の酸化物は、本発明の酸化物の製造方法により得られることを特徴とする。

40

【0015】

また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記酸化物が、八二カム構造であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記酸化物が細孔を有することを特徴とする。

【0017】

また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記細孔の大きさが、200~4

50

00nmであることを特徴とする。

【0018】

また、本発明の半導体材料は、本発明の酸化物からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、完全溶液プロセスで、溶液を基板にたらすだけで、すなわち、インクジェット方式による技術で、ハニカム構造の構造物が簡便に作成できるという有利な効果を奏する。

【0020】

また、本発明によれば、真空蒸着や電解めっきなどのコストの高い手法を用いないため、従来に比べ、圧倒的にコストが安く、大量生産が可能であるという有利な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、超分子複合体溶液の調製方法の一例を示す図である。

【図2】図2は、本発明の一実施態様における構造物の模式図及びTEM像を示す。

【図3】図3は、本発明の一実施態様における構造物の細孔(ハニカム構造)の一例を示す図である。

【図4】図4は、本発明の一実施態様における構造物の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の酸化物の製造方法は、カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも1種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも1種の骨格に結合した化合物の水溶液と、単層ナノチューブ、多層カーボンナノチューブから選択される少なくとも1つのカーボンナノチューブとの混合液に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする。好ましくは前記混合液の上清に金属アルコキシドを滴下する。

【0023】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記混合液を遠心分離し、前記混合液の上清に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む金属アルコキシドを滴下して、酸化物を製造することを特徴とする。

【0024】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記金属アルコキシドが、 $R'_n\text{Sn}(\text{OR})_{4-n}$ 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ 、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 、又は $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (但し、Rはアルキル基、R'は官能基を示す。)から選択されることを特徴とする。Rのアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチルなどを挙げることでできる。

【0025】

カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも1種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも1種の骨格に結合した化合物としては、好ましくは、フラロデンドロンを挙げることでできる。

【0026】

したがって、以下では、フラロデンドロンを例に説明するが、フラロデンドロンを用いなくても、カーボンナノチューブの周りに何らかの有機官能基が共有結合、非共有結合を問わず、ついていれば、本発明の構造体を得ることが可能である。

【0027】

10

20

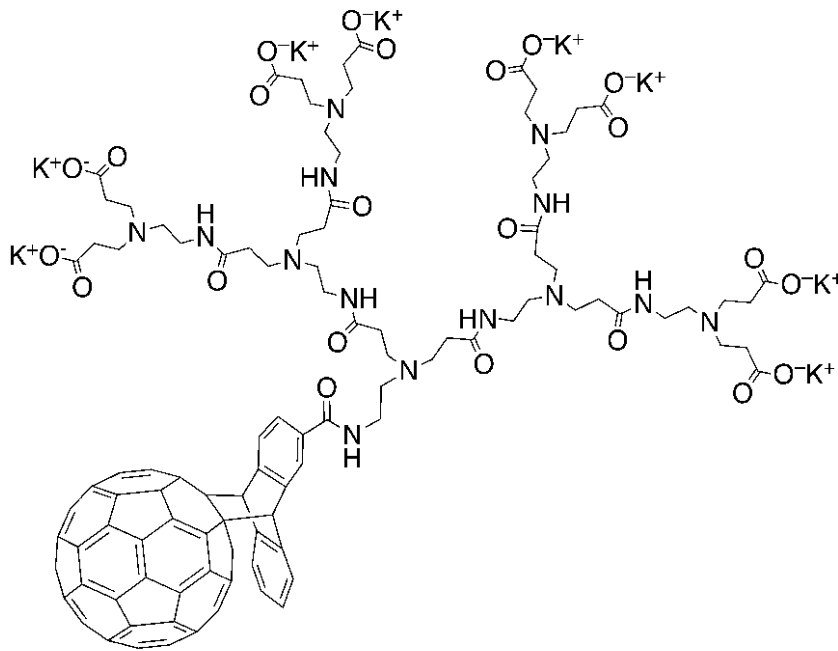
30

40

50

本発明において、フラロデンドロンとしては、下記【化1】、または下記【化2】のものを用いることができる。フラロデンドロンは、サッカーボール型のフラレンに有機官能基として樹木状の高分子がついた物質ということができる。このようなフラロデンドロンを含め、カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボン酸塩から選択される少なくとも1種の官能基が、カーボンナノチューブと分子間相互作用を持つフラレン、ピレン、ポルフィリンから選択される少なくとも1種の骨格に結合した化合物については、常法により得ることができる。

【化1】

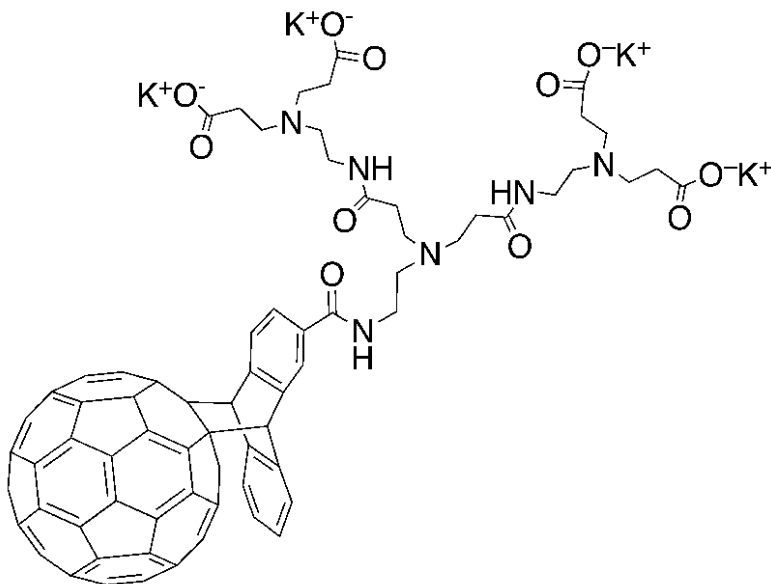


10

20

【0028】

【化2】



30

40

50

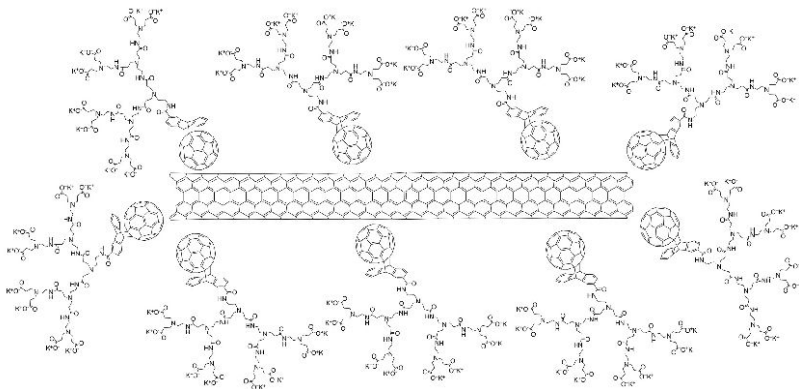
## 【0029】

例えば、[化1]、又は[化2]に示すようなフラーレン分子を用いて、単層カーボンナノチューブを分散させるための適切な分量という観点から、例えば、好ましくは、0.01～0.5 mMのフラロデンドロンの水溶液を調製する。フラロデンドロン水溶液10 mLに対して、単層カーボンナノチューブを分散させるための適切な分量という観点から、0.01～10 mg、好ましくは、0.5～5 mgのカーボンナノチューブを加えて、フラロデンドロンとカーボンナノチューブの混合液を調製する。

## 【0030】

このように作成した混合液の一例を下記[化3]に示す。[化3]は、[化1]に示すフラーレン分子を用いた例を示す。

## 【化3】



## 【0031】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、前記混合液が超音波処理されていることを特徴とする。上記のように得られた混合液を、再凝集した単層カーボンナノチューブを再分散させるという観点から、超音波処理を行っても良い。超音波処理をするのは、単層カーボンナノチューブはバンドルと呼ばれる凝集体を形成しており、そのバンドルを超音波でほどこき、1本1本のカーボンナノチューブを溶媒により分散させることが可能なためである。超音波処理の条件としては、特に限定されないが、例えば、17～25の温度で、好ましくは、数分～2時間行うことができる。なお、分散していればよいので、例えば、強力なホモジナイザーなどを使えば、数分でも分散させることができ、このような場合を含めて、超音波処理が必ずしも必要ではない。

## 【0032】

また、本発明の酸化物の製造方法の好ましい実施態様において、分散していない単層カーボンナノチューブを除去するという観点から、フラロデンドロンとカーボンナノチューブとの前記混合液を遠心分離することができる。また、単層カーボンナノチューブと複合化していないフラロデンドロンを除去するという観点から、フラロデンドロンとカーボンナノチューブとの前記混合液を透析することができる。

## 【0033】

このようにして得られたフラロデンドロンとカーボンナノチューブとの前記混合液の好ましくは上清に、スズ、チタン、アルミ、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属アルコキシド(例えば、 $R'_n\text{Sn}(\text{OR})_{4-n}$ 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ 、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 、又は $\text{Zr}(\text{OR})_4$ など。但し、Rはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチルなどのアルキル基、R'にはどんな官能基であってもよい。)を滴下して、酸化物を製造することができる。

## 【0034】

また、本発明の酸化物は、本発明の酸化物の製造方法により得られることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【0035】

また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記酸化物が、八ニカム構造であることを特徴とする。本発明の八ニカム構造体は、例えば図3に示すように、細孔以外の部分が肉厚でしっかりした構造となっている点が特徴的である。また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記酸化物が細孔を有することを特徴とする。

## 【0036】

また、本発明の酸化物の好ましい実施態様において、前記細孔の大きさ（細孔の直径、孔開口部分の幅）が、200～400nmであることを特徴とする。また、本発明の酸化物（構造物）は、図4に示すように繊維状であることも特徴の一つである。繊維の長さは、概ね5～50μm、好ましくは15～40μmとすることができる。

10

## 【0037】

また、本発明の半導体材料は、本発明の酸化物からなることを特徴とする。本発明の酸化物（構造物）は、半導体材料の他に、色素増感太陽電池の電極などの電極表面に凹凸を形成する場合、当該電極材料としても用いることができる。

## 【実施例】

## 【0038】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定して解釈される意図ではない。

## 【0039】

フラロデンドロンの1.0mM水溶液10mLに、1mgのカーボンナノチューブを投入し、超音波振動処理を施し、遠心分離を行って、上清成分を採取した。図1は、フラロデンドロン超分子複合体溶液の調製方法の一例を示す図である。この場合、超音波処理や遠心分離を行った例である。得られたフラロデンドロン超分子複合体は、右下に一例として示している。また、図2は、本発明の一実施態様における構造物の模式図及びTEM像を示す。図2(a)は、中心部分が、単層カーボンナノチューブであり、その外側にサッカーボール型のフラレンを示す。図2(b)は、本発明の構造物の模式図を示し、図2(c)は、本発明の一態様における構造物のTEM像を示す。フラロデンドロン超分子複合体は、カーボンナノチューブに結合することなしに、フラロデンドロンが非共有結合でついているものである。

20

## 【0040】

上清を氷浴下で攪拌しながら、市販の試薬であるTin(IV)tetra tert-butoxideを20～100μL滴下した。Tin(IV)tetra tert-butoxideの滴下によりゾルゲル重合が生じ、下図の八ニカム構造の酸化スズが形成された。

30

## 【0041】

図3は、本発明の一実施態様における構造物の細孔（八ニカム構造）の一例を示す図である。また、図4は、本発明の一実施態様における構造物の一例を示す図である。これらの図からも分かるように、このマテリアルは正面からみると250～300nmの大きさを有する細孔を持っていた。また、細孔は、八ニカム構造をとっていた。繊維状の構造をとっていることが確認でき、その長さは20～30μmであった。また、混合溶液をガラス基板などの基板にたらすだけで、この八ニカム構造が得られることが判明した。

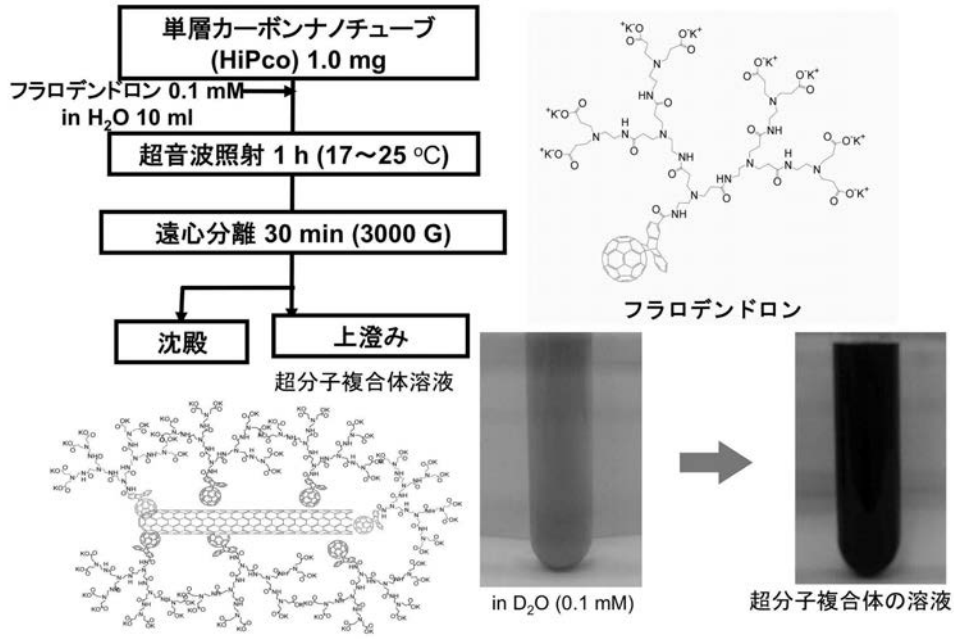
40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0042】

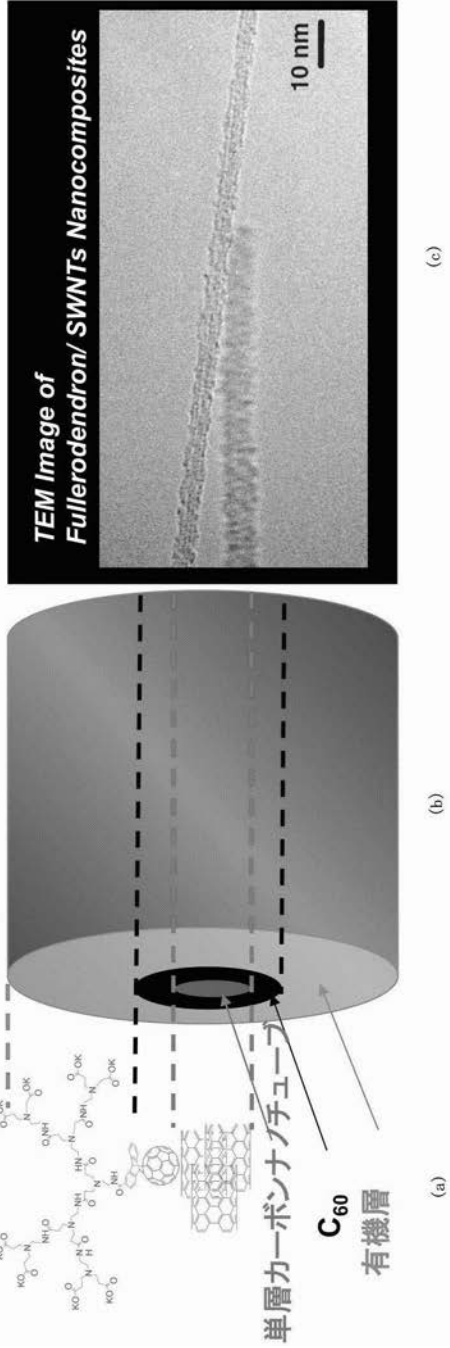
本発明により、簡便に微細構造を付与することが可能であり、光触媒等の幅広い分野において適用可能である。

【 図 1 】

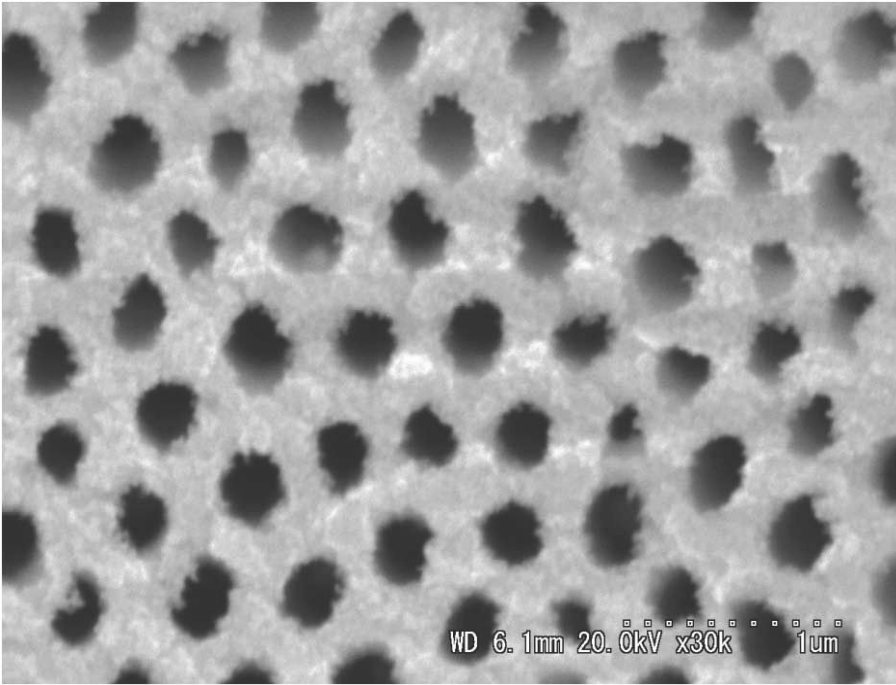




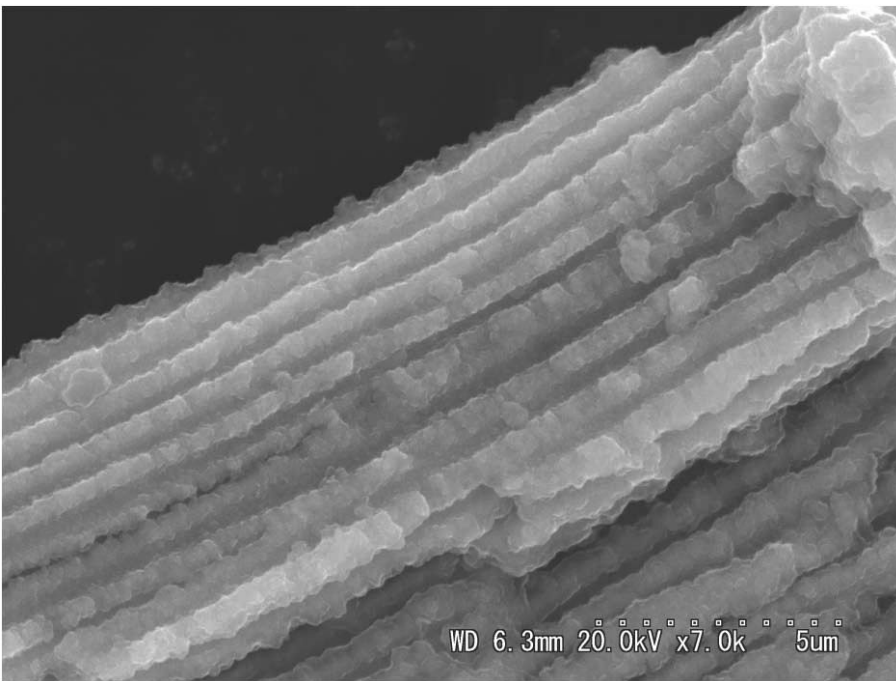
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/14 (2006.01)	B 0 1 J 23/14	M	
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02	J	
H 0 1 M 14/00 (2006.01)	H 0 1 M 14/00	P	

(72)発明者 大澤 侑史

岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 大学院環境生命科学研究科内

(72)発明者 和田 卓聡

岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 大学院環境生命科学研究科内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA12 AD17 AD23 AD24 AD30 AD35 CB10 CB12 CB19  
 CB22 CB34 CB35  
 4G169 AA02 AA08 AA09 AA12 BA08A BA08B BA27C BB04A BB04B BC10A  
 BC10C BC16A BC16C BC22A BC22B BC22C BC50A BC50C BC51A BC51C  
 BD02A BD02B BD05A BD05C BD06A BD06B BE06C BE14A BE14B BE37A  
 BE37B BE42A BE42B DA05 EA03Y EC10X EC10Y EC30 FA01 FB08  
 FC02 HA12 HB06 HC07 HD03  
 5F151 AA14  
 5H032 AA06 AS06 AS09 AS16 BB07 BB10 CC11 EE02 EE16 EE18  
 HH04