

(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2005-220001

(P2005-220001A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO1B 13/14	CO1B 13/14 Z	2K001
CO1G 31/00	CO1G 31/00	4G042
CO1G 39/00	CO1G 39/00 Z	4G048
CO1G 41/00	CO1G 41/00 Z	
GO2F 1/15	GO2F 1/15	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-32632 (P2004-32632)	(71) 出願人	502316706
(22) 出願日	平成16年2月9日 (2004.2.9)		特許技術開発株式会社
			東京都新宿区余丁町14-4 NH市ヶ谷ビル3階
		(74) 代理人	100095153
			弁理士 水口 崇敏
		(72) 発明者	木田 徹也
			佐賀県佐賀市本庄町1 佐賀大学理工学部内
		(72) 発明者	永野 正光
			佐賀県佐賀市本庄町1 佐賀大学理工学部内
		Fターム(参考)	2K001 CA18
			4G042 DA01 DD08 DE03 DE07 DE14
			4G048 AA02 AB02 AD02 AE05 AE08

(54) 【発明の名称】 金属酸化物薄膜形成用塗布液

## (57) 【要約】

【課題】 層状金属酸化物を原料とし、厚さ1nm以下という微細な金属酸化物ナノシートの分散液を効率よく形成させることを目的とする。

【解決手段】 層状金属酸化物を極性媒質中において、炭素数の合計が6以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物と接触させ、これをインターカレーションすることにより層間間隔を拡大させたのち、剪断力を印加して劈開させ、厚さ1nm以下の金属酸化物ナノシートを形成させてなる金属酸化物薄膜形成用塗布液とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

層状金属酸化物を極性媒質中において、炭素数の合計が 6 以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物と接触させ、これをインターカレーションすることにより層間間隔を拡大させたのち、切断力を印加して劈開させ、厚さ 1 nm 以下の金属酸化物ナノシートを形成させてなる金属酸化物薄膜形成用塗布液。

## 【請求項 2】

層状金属酸化物が、層状構造をもつモリブデン、バナジウム、タングステン、チタン、マンガン及びジルコニウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の金属の層状構造をもつ酸化物である請求項 1 記載の金属酸化物薄膜形成用塗布液。

10

## 【請求項 3】

極性媒質が水又は有機極性溶剤である請求項 1 又は 2 記載の金属酸化物薄膜形成用塗布液。

## 【請求項 4】

有機極性溶剤が、アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はアセトニトリルである請求項 3 記載の金属酸化物薄膜形成用塗布液。

## 【請求項 5】

炭素数の合計が 6 以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物が、エチルアミン、n プロピルアミン、n ブチルアミン、n ヘキシルアミン及びトリエチルアミンの中から選ばれた少なくとも 1 種のアルキルアミン又はそれから誘導されたアンモニウム化合物である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の金属酸化物薄膜形成用塗布液。

20

## 【請求項 6】

切断力を超音波処理、攪拌又は振とうによって印加する請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の金属酸化物薄膜形成用塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、触媒、ガスセンサ、エレクトロミックデバイスなどとして有用な金属酸化物薄膜を形成するための塗布液に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

金属酸化物薄膜は、各種ガスの検知用素子、流量測定用素子、エレクトロクロミック素子として、広く用いられている。

例えば、これまでに、酸化タングステン ( $WO_3$ ) の薄膜は貴金属触媒と組み合わせてアルコールガス検知素子 (特許文献 1 参照) 又は高温検知型 CO ガス検知素子 (特許文献 2 参照) として、タングステン酸塩とアミン化合物との付加物を加熱焼成して得られる酸化タングステン膜はエレクトロクロミック素子として (特許文献 3 参照)、タングステン、モリブデン、ニオブ、マンガン及びジルコニウムの中から選ばれた金属の酸化物と、バナジウム、チタン及び亜鉛の中から選ばれた金属の酸化物とからなる薄膜はエレクトロクロミック素子として (特許文献 4 参照)、酸化スズ ( $SnO_2$ )、酸化バナジウム ( $V_2O_5$ )、酸化タングステン ( $WO_3$ ) 又は酸化モリブデン ( $MoO_3$ ) の薄膜は熱式空気流量素子として (特許文献 5 参照)、酸化タングステン ( $WO_3$ )、酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) 又は酸化ロジウム ( $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$ ) の薄膜はガスセンサー用膜として (特許文献 6 参照) それぞれ用いられている。

40

## 【0003】

ところで、従来、これらの金属酸化物の薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法などの物理的方法により絶縁体基板上に直接付着させるか、金属アルコキシドを用いてゾル溶液を調製し、これを基板上にコーティングしたのち加熱焼成して酸化物とする化学的方法によって形成されていたが、前者は特殊な装置を必要とする上に、大量に製造するには製造

50

条件の管理がむずかしいという欠点があり、また後者は原料の金属アルコキシドが空気中で不安定なため保存しにくく、またドライボックス内で操作しなければならない上、金属アルコキシドが高価なため、コスト高になるのを免れないという欠点がある。

#### 【0004】

他方、最近に至り、層状化合物  $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$  をアミン又はアンモニウム化合物の水溶液と混合し、攪拌させることにより、層間で剥離させ酸化チタン ( $TiO_2$ ) の微小結晶薄片が分散したゾル溶液を調製する方法 (特許文献7参照)、同様にして  $H_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$  から酸化マンガン ( $MnO_2$ ) のナノシート分散ゾルを調製する方法 (特許文献8参照)、 $-Zr(HOPO_3)_2 \cdot H_2O$  から酸化ジルコニウム ( $ZnO_2$ ) ナノシート分散ゾルを調製する方法 (非特許文献1参照)、 $VOPO_4 \cdot H_2O$  から V-P 10  
酸化物のナノシート分散ゾルを調製する方法 (非特許文献2参照)、 $HTiNbO_5$  から酸化チタン-ニオブのナノシート分散液を調製する方法 (非特許文献3参照)、 $HCa_2Nb_3O_{10}$  から酸化カルシウム-ニオブのナノシート分散液を調製する方法 (非特許文献4参照) などが提案され、かつこのようにして得たナノシート分散液を基板にコーティングして、金属酸化物薄膜を形成することも知られている (特許文献9参照)。

#### 【0005】

しかしながら、これらの方法は、金属酸化物ナノシートの分散液を調製することはできるが、ナノシートが形成するまでに長時間を要する上に、得られるナノシートのサイズに制限があるため、まだ十分に満足できるものとはいえない。

#### 【0006】

【特許文献1】特開平6-148114号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献2】特開平7-72107号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献3】特開平5-306144号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献4】特表平11-500838号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献5】特開2003-172646号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献6】特開2003-329592号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献7】特開平9-25123号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献8】特開2000-201121号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献9】特開2002-265223号公報 (特許請求の範囲その他)

【非特許文献1】「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」、第120巻、1998年、p10887 30

【非特許文献2】「ジャーナル・オブ・マテリアルズ・ケミストリー (Journal of Materials Chemistry)」、第10巻、2000年、p737

【非特許文献3】「ケミストリー・オブ・マテリアルズ (Chemistry of Materials)」、第11巻、1999年、p1526

【非特許文献4】「ケミストリー・オブ・マテリアルズ (Chemistry of Materials)」、第2巻、1990年、p279

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、層状金属酸化物を原料とし、厚さ1nm以下という微細な金属酸化物ナノシートの分散液を効率よく形成させることを目的としてなされたものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者らは、金属酸化物薄膜の製造原料として用いるための金属酸化物ナノシート分散液の調製方法について種々研究を重ねた結果、極性媒質中において層状金属酸化物の層間に特定サイズのアミン又はアンモニウム化合物をインターカレーションして、層間間隔を拡大したのち、これに剪断力を印加することにより、厚さ1nm以下という微細サイズのナノシートを比較的短時間で形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をな 50

すに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、層状金属酸化物を極性媒質中において、炭素数の合計が6以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物と接触させ、これをインターカレーションすることにより層間間隔を拡大させたのち、剪断力を印加して劈開させ、厚さ1nm以下の金属酸化物ナノシートを形成させてなる金属酸化物薄膜形成用塗布液を提供するものである。

【0010】

本発明の金属酸化物薄膜形成用塗布液においては、原料として、層状構造をもつ金属酸化物を用いるが、この層状構造をもつ金属酸化物としては、例えば層状酸化モリブデン、層状酸化バナジウム、層状酸化チタン、層状酸化マンガン、層状酸化ジルコニウムなどが知られている。これらは、厚さ1nm以下の層が積み重なった構造を有しており、この層を劈開すると1nm以下の厚さのナノシートが得られる。酸化タングステンの場合は、それ自体は層状構造を有するものではないが、層状構造を有する水和物 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成しやすく、これを経由して、上記の層状金属酸化物と同様にナノシートが得られる。

10

【0011】

このナノシートを形成させる場合、これらの原料は、通常、粉末で用いるが、この粒径や粒子形状については特に制限はない。大きい粒径の粉末を用いても、また小さい粒径の粉末を用いても同じようにナノシートを得ることができる。

20

【0012】

本発明の塗布液の調製は、極性媒質中で行うことが必要である。この極性媒質としては、通常、水のような無機極性媒質やジメチルホルムアミドやアルコール、例えばジメチルスルホキシド、アセトニトリル、メチルアルコール、エチルアルコールのような有機極性溶剤を用いるのが好ましい。また水以外の液体二酸化炭素や液化亜硫酸ガスを用いることもできる。

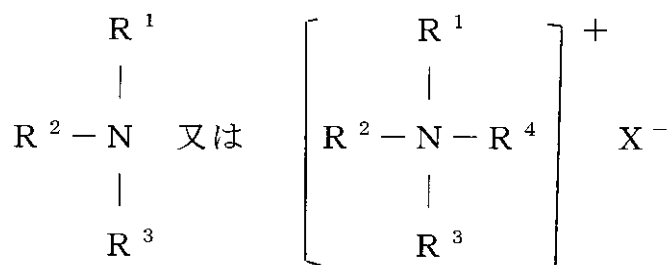
この媒質として、脂肪族、脂環族及び芳香族炭化水素のような非極性溶剤を用いると厚さ1nm以下のナノシートを得ることができない。

【0013】

次に上記の層状金属酸化物の層間にインターカレーションするアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物は、一般式

30

【化1】



40

(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも1個はアルキル基、残りは水素原子であり、 $\text{X}^-$ は陰イオン残基である)

で表わされる化合物である。そして、本発明においては、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で示されるアルキル基はかさ高の化合物を構成しないもの、すなわち直鎖状アルキル基であるのが好ましく、かつこの1分子中に存在するアルキル基の炭素数の合計が6以下であることが必要である。

【0014】

このようなアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物としては、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、 $n$ プロピルアミン、エチル $n$ プロピルアミン、 $n$ ブチルアミン、メチル・ $n$ ブチルアミン、 $n$ ヘキシル

50

アミン及びこれらから誘導されたアンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルアンモニウムヒドロキシドなどがある。

【0015】

枝分れ状アルキル基をもつものや炭素数の合計が6以上のものを用いても、インターカレーションさせることはできるが、これを劈開して厚さ1 nm以下のナノシートを形成させることが困難である。

【0016】

層状金属酸化物へのアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物のインターカレーションは、所定の極性媒質中にアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物を溶解させた溶液中に層状金属酸化物を加えて混合し、剪断力を印加することによって行われる。この際の極性媒質に対するアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物の量は、極性媒質100体積部当り10～100体積部、好ましくは50～100体積部の範囲であり、このようにして調製した溶液100体積部に対する層状金属酸化物の使用量は1～10 gの範囲が適当である。

10

【0017】

次に、このようにして得た分散液に剪断力を印加してナノシートを形成させるが、この際の剪断力の印加は超音波処理やスターラーを用いる攪拌や振とうなどを行うことができる。この中で超音波処理が反応時間を短縮できるので、特に好ましい。この超音波処理は、例えば層状金属酸化物粉末と極性媒質とアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物とを混合し、真空雰囲気下、これに超音波を照射することにより行うことができる。この際、温度を60～90、好ましくは70～80に加熱して行えば、さらに反応時間を短縮することができる。酸化タングステンを原料として用いる場合は、通常スターラーを用いて攪拌しただけではナノシートが形成されないので、この超音波処理が特に有効である。

20

【0018】

この剪断力の印加により、厚さ1 nmのナノシートが形成されたことは、溶液が500～800 nmの波長領域でほぼ100%の透過率を示し、透明溶液となることによって確認することができる。この溶液は300 nm以下の波長の光を強く吸収する。この際のナノシートが形成されるまでに要する時間は、通常2～6時間である。

30

このようにして得られた溶液は、そのまま基板にコーティングしたのち、乾燥することにより金属酸化物膜を形成させることができる。

【0019】

このナノシートは、所望に応じ溶液から溶媒を蒸発させるか、あるいはこの溶液に酸を加え、pH 7以下にしてナノシートを凝集させたのち、ろ過することにより粉末として回収することができる。このナノシートは層状金属酸化物の層間に、所定のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物がピロー (pillow) として挿入した構造を有し、原料に比べ層間間隔が拡大された状態になっている。

【0020】

すなわち、通常層状金属酸化物は、前記したように、約1 nmの層間間隔を有するが、炭素数の合計が6以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物を層間にインターカレーションしたものは、1.4～2.1 nmの層間間隔を有しており、剪断力の印加により簡単に劈開して厚さ1 nm以下のナノシートを生じる。

40

【0021】

そして、このように厚さ1 nm以下のナノシートを短時間で形成するには、層間に合計炭素数6以下のアルキルアミン又はアルキルアンモニウム化合物をインターカレーションし、層間間隔を1.4～2.1 nmの範囲に拡大することが必要であり、これよりも層間間隔が小さい場合には、厚さ1 nm以下のナノシートの形成に長時間を要するし、またこれよりも層間間隔が大きい場合には、ナノシートが生成せずに粉末が膨張しゲル化を起こす。

50

## 【0022】

また、このようにして得た厚さ1nm以下の金属酸化物ナノシートのX線回折強度は、2θが4～6°の領域でピークを示すという特徴がある。そして、このナノシートを400℃以上に加熱すると、ピローが失われ、2θが4～6°の範囲のピークが消失し、原料の層状金属酸化物と同じパターンに戻る。

## 【0023】

本発明の金属酸化物薄膜形成用塗布液は適当な基板、例えば石英ガラス基板にディップコーティングやスピンコーティングによって塗布し、乾燥し、あるいは必要に応じ加熱処理することにより膜厚の一定した均一な物性の金属酸化物薄膜を形成させることができる。

10

この膜厚や物性は、塗布液の濃度を調製することにより制御することができる。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明によれば、高価な金属アルコキシドを用いることなく、層状金属酸化物を原料として、厚さ1nm以下のナノシートを含む塗布液を調製することができ、これを用いて、ガスセンサー、触媒、エレクトロクロミックデバイス用の薄膜を製造することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明する。

## 【実施例1】

20

## 【0026】

MoO<sub>3</sub> 0.1g、水1ml、ヘキシルアミン1mlを、外径8mm、内径6mm、長さ150mmのパイレックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を0.13Paの真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に5時間超音波を照射した。上記の操作によって透明な溶液が得られた。このようにして得られた溶液の吸収スペクトルを図1に示す。これから、300nm付近から大きな吸収が生じていることが分る。また図2に原料として用いたMoO<sub>3</sub>粉末の光吸収スペクトルを示す。このようにMoO<sub>3</sub>の光吸収は420nm付近から生じることから、図1の結果はヘキシルアミンと反応させることによってMoO<sub>3</sub>のバンドギャップが大きく広がったことを示しており、MoO<sub>3</sub>のナノシートが生成したことを示唆している。

30

## 【0027】

次に図3は、得られたナノシートの透過型電子顕微鏡写真である。これより、MoO<sub>3</sub>が非常に薄い薄片シートを形成していることが分る。

また、図4は、溶液を100℃で乾燥することにより回収したナノシート凝集体のX線回折パターンであるが、これによると、これはMoO<sub>3</sub>原料粉末のX線回折パターンと大きく異なり、2θ=4°付近に大きな回折ピークを有している。このピークより計算したナノシートの層間間隔は1.90nmであった。これを400℃に加熱するとX線回折パターンはMoO<sub>3</sub>原料粉末のパターンと等しくなったが、これはピローのヘキシルアミンが熱分解して失われたためである。

図5は、ナノシート凝集体の走査型電子顕微鏡写真である。これによると、粒径が原料粉末のものよりも非常に大きくなっており、ナノシートが凝集することで生じた縞模様が認められる。

40

## 【実施例2】

## 【0028】

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1g、水1ml、ヘキシルアミン1mlを、外径8mm、内径6mm、長さ150mmのパイレックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を0.13Paの真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に5時間超音波を照射した。上記の操作によって透明な溶液が得られた。図1及び図2に得られた溶液の吸収スペクトル及び原料粉末の吸収スペクトルを示す。これから分るように、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の場合にも原料粉末に比べ光吸収端が低波長側に大きくシフトしており、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノシートの生成が示

50

唆される。図 6 に、溶液を 100 で乾燥することにより回収したナノシート凝集体の X 線回折パターンを示すが、この X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間間隔は 1.61 nm であった。400 に加熱すると X 線回折パターンは  $V_2O_5$  原料粉末のパターンにほぼ等しくなった。

#### 【実施例 3】

##### 【0029】

$WO_3 \cdot 0.1$  g、水 1 ml、ヘキシルアミン 1 ml を、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 150 mm のパイプックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を 0.13 Pa の真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に 1 週間超音波を照射した。上記の操作によって透明な溶液が得られた。図 1 及び図 2 に得られた溶液の吸収スペクトル及び原料粉末の吸収スペクトルを示す。これから分るように、 $WO_3$  の場合にも原料粉末に比べ光吸収端が低波長側にシフトしており、 $WO_3$  ナノシートの生成が示唆される。図 7 に溶液を 100 で乾燥することにより回収したナノシート凝集体の X 線回折パターンを示す。この X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間間隔は 2.02 nm であった。400 に加熱すると X 線回折パターンは  $WO_3$  原料粉末のパターンにほぼ等しくなった。

10

#### 【実施例 4】

##### 【0030】

$MoO_3 \cdot 0.1$  g、水 1 ml、トリエチルアミン 1 ml を、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 150 mm のパイプックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を 0.13 Pa の真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に 5 時間超音波を照射した。上記の操作によって透明な溶液が得られた。図 8 に溶液を 100 で乾燥することで回収したナノシート凝集体の X 線回折パターンを示す。この X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間間隔は 1.40 nm であった。

20

#### 【実施例 5】

##### 【0031】

$MoO_3 \cdot 0.1$  g、ジメチルホルムアミド 1 ml、ヘキシルアミン 1 ml を、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 150 mm のパイプックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を 0.13 Pa の真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に 72 時間超音波を照射した。上記の操作によって透明な溶液が得られた。図 9 に溶液を 100 で乾燥することで回収したナノシート凝集体の X 線回折パターンを示す。この X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間間隔は 1.86 nm であった。

30

#### 【実施例 6】

##### 【0032】

$MoO_3 \cdot 0.1$  g、水 5 ml、ヘキシルアミン 5 ml をビーカーに入れ、5 時間スターラーで撹拌した。このようにして透明な溶液を得た。

#### 【実施例 7】

##### 【0033】

実施例 1 における  $MoO_3$  の代わりに  $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$  を用い、同じ操作を繰り返した。このようにして、層間間隔 1.90 nm のナノシート凝集体の分散液を得た。このものの物性は、実施例 1 の場合とほとんど同じであった。

40

##### 【0034】

#### 参考例 1

実施例 1 で得られた透明溶液に 1 M - 塩酸を加え、pH を約 2 にして、ナノシートを凝集させた。得られた沈殿を濾過・洗浄し、粉末を回収した。図 10 に回収したナノシート凝集体の X 線回折パターンを示す。この X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間間隔は 2.02 nm であり、 $MoO_3$  原料粉末に比べ層間が大きく広がっていることから、沈殿処理によってもナノシートが回収できることが分る。

##### 【0035】

#### 比較例 1

50

$\text{MoO}_3$  0.1 g、水 1 ml、 $n$ -オクチルアミン 1 ml を、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 150 mm のパイプックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を 0.13 Pa の真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に 72 時間超音波を照射した。透明な溶液は得られなかったが、 $\text{MoO}_3$  粉末が膨張しゲル化が起こった。これより、あまり嵩高いアミン化合物はナノシート化に適さないことが分る。図 11 に反応後の  $\text{MoO}_3$  粉末の X 線回折パターンを示す。このパターンは、 $\text{MoO}_3$  原料粉末のものとは大きく異なっており、 $\text{MoO}_3$  の層間にオクチルアミンがインターカレーションされていることが分る。また、X 線回折ピークより計算したナノシート凝集体の層間隔は 2.22 nm であった。

#### 【0036】

10

#### 比較例 2

$\text{MoO}_3$  0.1 g、シクロヘキサン 1 ml、ヘキシルアミン 1 ml を、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 150 mm のパイプックス（登録商標）管に入れ、液体窒素で冷却した後に、管内を 0.13 Pa の真空にして管を封じ切った。超音波洗浄機によって管に 72 時間超音波を照射したが、透明な溶液は得られなかった。図 12 に、このヘキシルアミンが層間にインターカレーションされた  $\text{MoO}_3$  の X 線回折パターンを示す。このことより、非極性溶媒を用いると、所望のナノシートが得られないことが分る。

#### 【0037】

#### 応用例 1

実施例 3 で調製した  $\text{WO}_3$  溶液に、外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 300 mm の安定化ジルコニア管を浸漬し、 $\text{WO}_3$  ナノシートを安定化ジルコニア管の外側に付着させ、500℃で焼成した。さらに安定化ジルコニア管の両端に金電極を取り付け、ガスセンサーを作製した。管の外側には 10 ~ 100 ppm の空気希釈アンモニアを、管の内側には空気を流通させ、500℃において管の両端に生じる起電力を調べた。この結果を図 13 に示す。これから分るように、センサーの起電力は、合成空気中のアンモニア濃度の対数に直線的に比例しており、本発明により調製した  $\text{WO}_3$  ナノシート溶液がセンサー用のコーティング剤として利用できることが分る。

20

#### 【0038】

#### 応用例 2

石英ガラス基板（縦 10 mm × 横 10 mm × 厚さ 1 mm）を、実施例 1 で調製し、10 分の 1 に希釈した溶液に浸漬し、引き上げた後、乾燥した。この処理を 5 回繰り返すことによって、 $\text{MoO}_3$  ナノシート膜を石英基板上に形成させた。図 14 に得られた膜の X 線回折パターンを示す。X 線回折ピークの強度は非常に良好であり、面間隔 1.97 nm に相当するピークを基準とする、高次のブラッグピークが数多く観察された。このことから、ナノシートが基板上に規則的に積層していることが分る。また、図 15 に調製した膜の吸光度を示すが、紫外域の波長の光を効率的に吸収することが分った。この結果より、この溶液が紫外線カットガラス製造用のコーティング液として利用できることが分る。

30

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0039】

本発明の金属酸化物薄膜形成用塗布液は、ガスセンサーや触媒、エレクトロクロミックデバイス用の膜を作製するのに有用である。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0040】

【図 1】実施例 1、2 及び 3 で得た溶液の波長と吸光度との関係を示すグラフ。

【図 2】実施例 1、2 及び 3 で用いた原料粉末の拡散反射吸収スペクトル。

【図 3】 $\text{MoO}_3$  ナノシートの透過型電子顕微鏡写真。

【図 4】 $\text{MoO}_3$  原料粉末、 $\text{MoO}_3$ -ヘキシルアミン（100℃処理）、 $\text{MoO}_3$ -ヘキシルアミン（400℃処理）の X 線回折パターン。

【図 5】 $\text{MoO}_3$  原料粉末、 $\text{MoO}_3$ -ヘキシルアミン（100℃処理）の走査型電子顕微鏡写真。

50



【図 6】 $V_2O_5$ 原料粉末、 $V_2O_5$ -ヘキシルアミン(100 処理)、 $V_2O_5$ -ヘキシルアミン(400 処理)のX線回折パターン。

【図 7】 $WO_3$ 原料粉末、 $WO_3$ -ヘキシルアミン(100 処理)、 $WO_3$ -ヘキシルアミン(400 処理)のX線回折パターン。

【図 8】 $MoO_3$ -トリエチルアミン(100 処理)のX線回折パターン。

【図 9】ジメチルホルムアミドを溶媒として用いた場合の $MoO_3$ -ヘキシルアミン(100 処理)のX線回折パターン。

【図 10】沈殿処理によって回収した $MoO_3$ -ヘキシルアミン(100 処理)のX線回折パターン。

【図 11】 $MoO_3$ -オクチルアミン(100 処理)のX線回折パターン。

【図 12】シクロヘキサンを溶媒として用いた場合の $MoO_3$ -ヘキシルアミン(100 処理)のX線回折パターン。

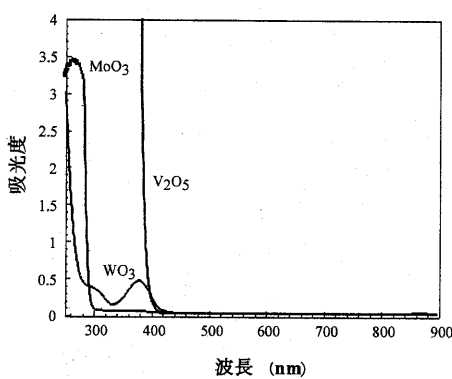
【図 13】 $WO_3$ ナノシートをディップコーティングによって安定化ジルコニアに塗布して作製したセンサのアンモニアに対する起電力応答性を示すグラフ。

【図 14】ディップコーティングによって溶液から調製した $MoO_3$ -ヘキシルアミン膜のX線回折パターン。

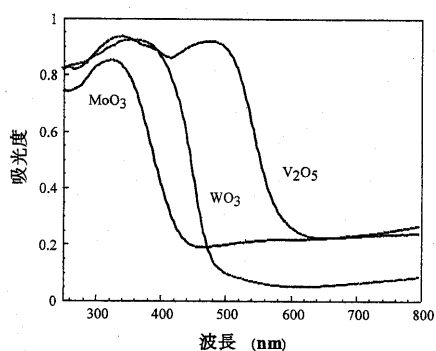
【図 15】ディップコーティングによって溶液から調製した $MoO_3$ -ヘキシルアミン膜の波長と吸光度の関係を示すグラフ。

10

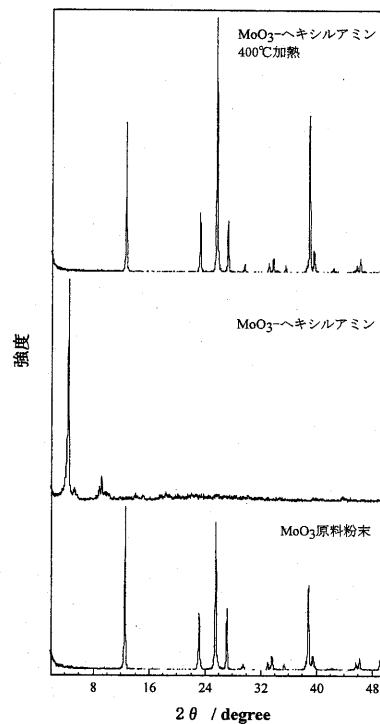
【図 1】



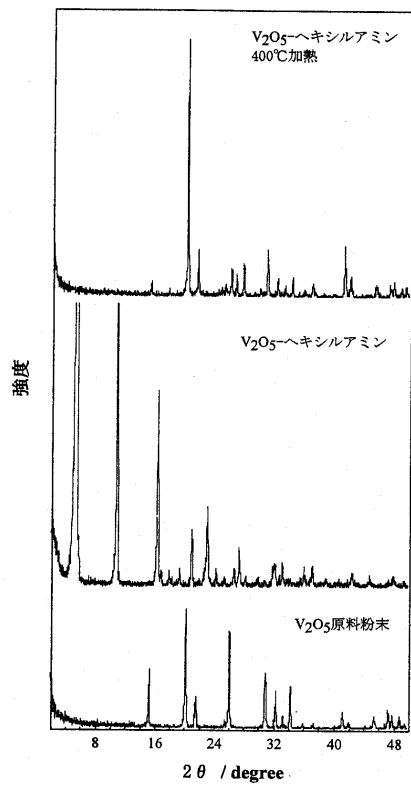
【図 2】



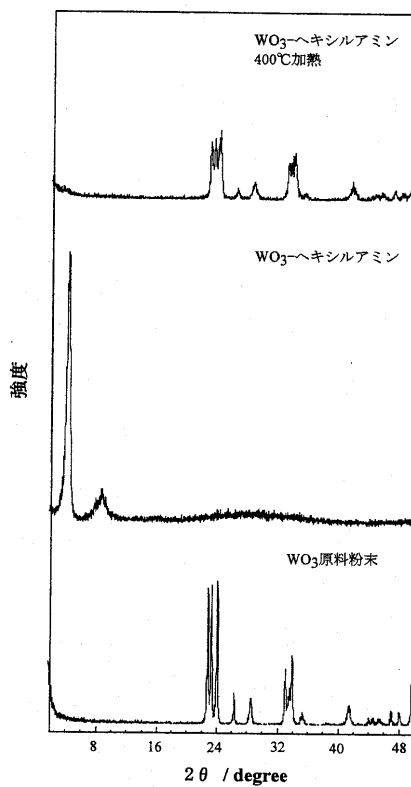
【図 4】



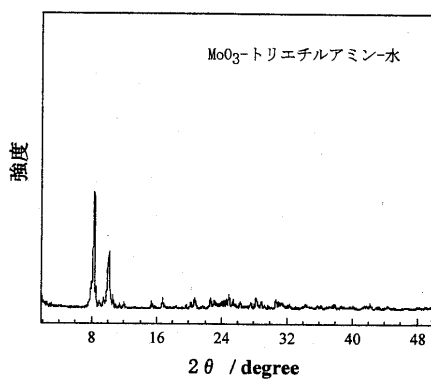
【図 6】



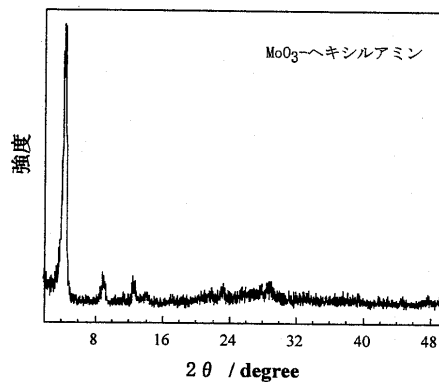
【図 7】



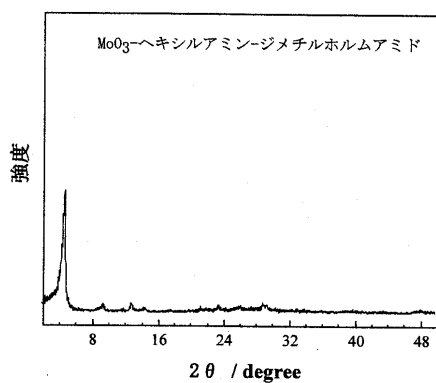
【図 8】



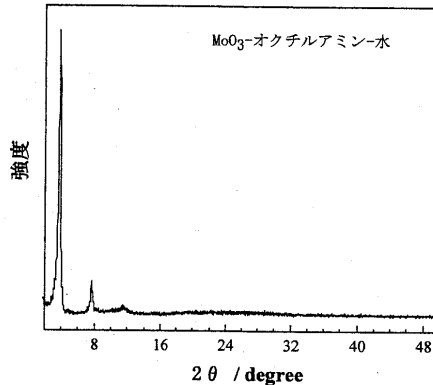
【図 10】



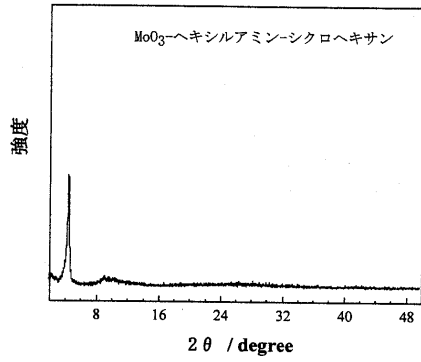
【図 9】



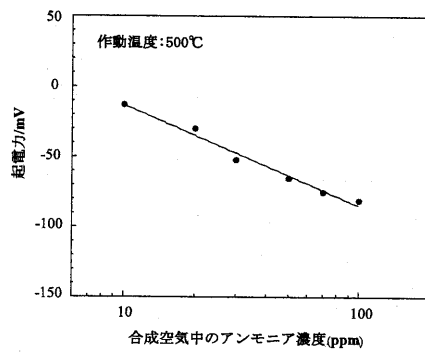
【図 11】



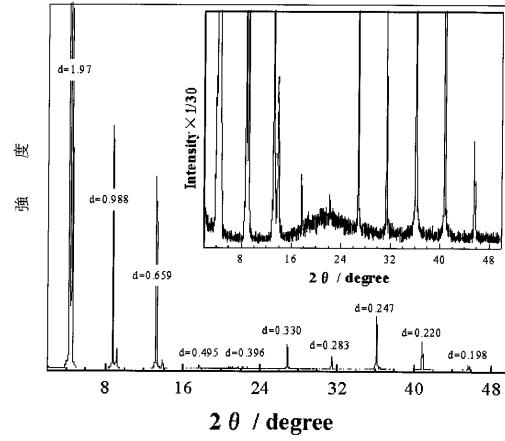
【図 1 2】



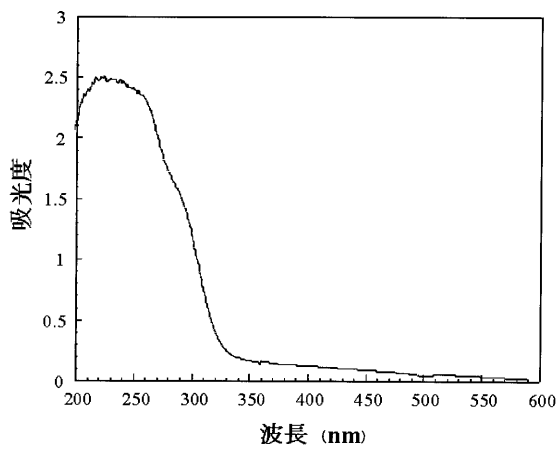
【図 1 3】



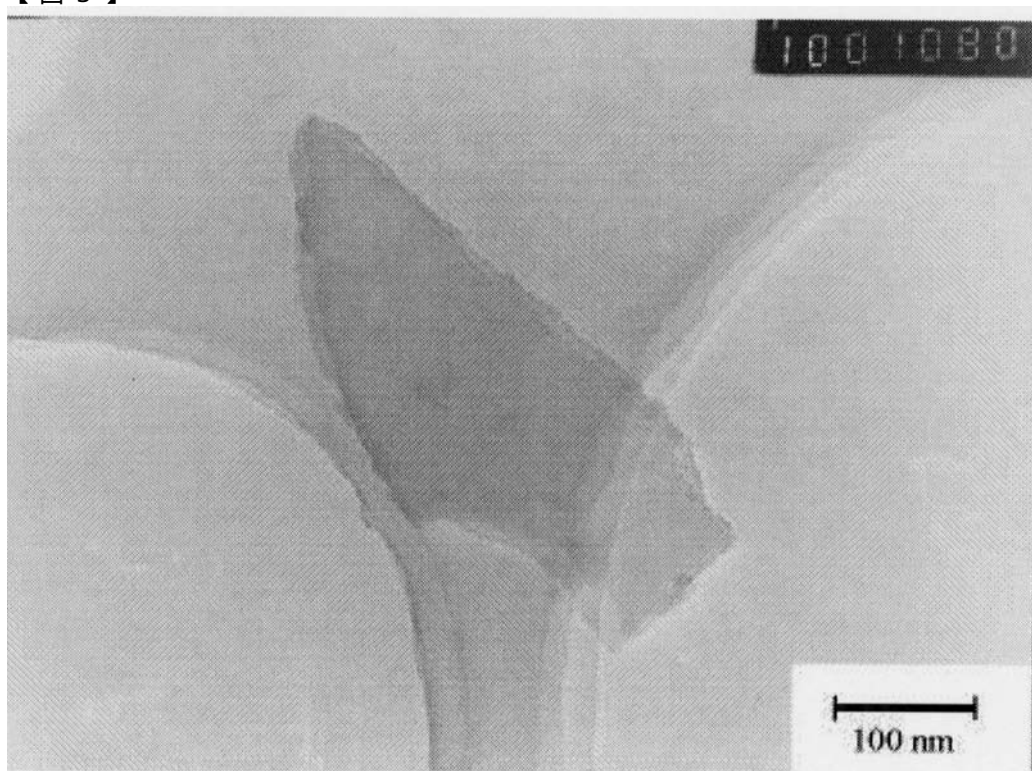
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 3】



【 図 5 】

