

TMAH 溶解法を用いた LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液の作製方法紋川 亮\*<sup>1)</sup> 藤井 恭子\*<sup>1)</sup> 中川 朋恵\*<sup>2)</sup> 瀧本 悠貴\*<sup>1)</sup> 月精 智子\*<sup>1)</sup>Preparation of LiNbO<sub>3</sub> precursor solution using TMAH dissolution methodAkira Monkawa\*<sup>1)</sup>, Kyoko Fujii\*<sup>1)</sup>, Tomoe Nakagawa\*<sup>2)</sup>, Yuki Takimoto\*<sup>1)</sup>, Tomoko Gessei\*<sup>1)</sup>キーワード: LiNbO<sub>3</sub>, TMAH, リンドキュービストイオンKeywords: LiNbO<sub>3</sub>, TMAH, Lindqvist ion

## 1. はじめに

優れた誘電性・圧電性を有する LiNbO<sub>3</sub> 薄膜は、薄膜光導波路、光スイッチ等などのアクチュエーターや各種センサーや強誘電体不揮発性メモリー (FeRAM) に使用されている<sup>(1)</sup>。これらの薄膜は、今後も、MEMS 分野の様々なデバイスへの応用が期待されている。薄膜の形成方法としては一般的に物理的な気相成長法 (PVD) や化学的気相成長法 (CVD), ゼル-ゲル法などが用いられている。ゾルゲル法は、金属アルコキシドを溶液中で加水分解し、縮合重合が進むとともにゾルからゲルになる反応を利用している。このゲルを高温加熱処理することにより金属酸化物を得ることが可能である。ゾル-ゲル法は、精密な組成制御が可能であり、低温条件下で大面積均一薄膜が容易に作製できるという利点を有している。さらに、真空装置などの高価な設備が不要であり、低コスト化が図れるといった利点も有している。このような利点から、LiNbO<sub>3</sub> 薄膜は、主にゾルゲル法が一般的である。しかしながら、ゾルゲル法には、原料のアルコキシドが非常に高価である点と材料を溶解させるために有機溶媒が必須であるため、防爆仕様や環境に配慮した製造設備が必要になる点といった 2 つの問題が存在する。

本研究では、このような課題を解決するために、アルコキシドの代替材料として安価な含水酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O) を四級アンモニウム水溶液で溶解することによって得られる LiNbO<sub>3</sub> 前駆体を提案する。四級アンモニウムの一つである水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) は、半導体製造に不可欠なポジ型フォトレジストの現像液として用いられている。また、触媒用途として重合・縮合反応などに広く用いられている。このように、既に利用法が確立されている第四級アンモニウムを用いることにより、アルコキシド法における防爆や安全性の問題を回避できる。

## 2. 実験方法

2. 1 LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液の作製と物性評価 LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液は、Nb-TMAH 溶液と LiOH を混合することで得た。Nb-TMAH 溶液は、含水酸化ニオブ 9.05 g を 21.88 ml の TMAH(25%)溶液に、80°C で 2 時間、加熱攪拌することで得た。LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液は、Nb-TMAH 溶液に 1 mol/l の LiOH 溶液 30 ml を滴下することで得た。前駆体溶液の物性は、質量分析装置(ESI-MS)および FT-IR を用いて評価した。

2. 2 LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液から得られた焼成物の評価 LiNbO<sub>3</sub> 前駆体溶液から得られた焼成物の物性評価は、粉末 X 線回折装置(XRD)および熱分析装置(TG-DTA)を用いた。焼成物は、3 g の前駆体溶液をアルミナ坩堝に入れ、300~800°C で 5 時間焼成することで得た。

## 3. 結果と考察

含水酸化ニオブは、TMAH 水溶液により、低温かつ短時間で、溶解させることが可能である。溶解物 (Nb-TMAH) の色は透明であり、沈殿物は見られなかった。溶解物は、室温で 6 か月間安定であった。本研究では、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に対する TMAH の割合を 2 以上にすることにより、塩を析出させることなく、水酸化ニオブを TMAH 水溶液に完全溶解させることが可能であることを見出した。この溶解メカニズムは、



であると考えられる。

図 1 に ESI-MS 分析の結果を示す。MS スペクトルは、強度の強い +2 イオン、+1 イオンのピークが 4 つ観察された。これらのピークは、H<sub>2</sub>TMA<sub>8</sub>[Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2+</sup> (m/z = 728.3), HTMA<sub>5</sub>[H<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1235.85), HTMA<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1309.3), H<sub>2</sub>TMA<sub>7</sub>[HNb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1382.5) であった。これらのピークの中で最も強いピークは、HTMA<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>+</sup> のピークであった。これは、式(1)に示した溶解メカニズムの提案を支持するものである。ESI-MS の結果は、ニオブが、TMAH 溶液中にリンドキュービストイオン ([Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>) として存在していることを示している。

事業名 平成 24 年度 共同研究

\*<sup>1)</sup> バイオ応用技術グループ\*<sup>2)</sup> 交流連携室

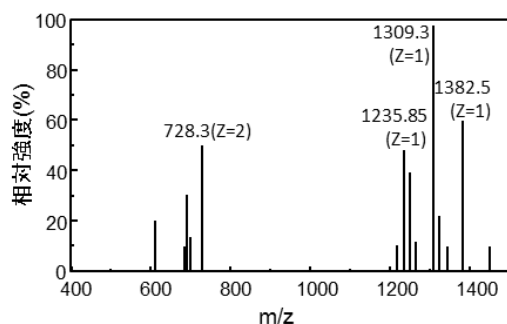


図1. Nb-TMAH 溶液の ESI-MS 測定結果

得られた Nb 前駆体溶液に LiOH-TMAH 溶液を滴下し、ニオブ酸リチウム前駆体を作成した。この前駆体溶液は、沈殿物は観察されず、Nb 前駆体溶液と同様、6 か月間、安定な状態を保っていた。前駆体溶液を 100°C で加熱し、水分量を減少させると白色沈殿が晶出した。図 2 に白色沈殿の FT-IR 分析の結果を示す。FT-IR 分析は、400-1000  $\text{cm}^{-1}$  に Nb-O ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ), Nb-O-Nb ( $542 \text{ cm}^{-1}$ ,  $668 \text{ cm}^{-1}$ ) の分子振動が観察された。これらは、 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  に特徴的にみられる分子振動であり、白色沈殿が、リンドキュービスト塩であることを示している<sup>(2)</sup>。また、3000  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{H}_2\text{O}$  に由来するピークが存在することから、白色沈殿が、水和物であることを示している。XPS 分析の結果、白色沈殿の Nb/Li 比は 1.03 であった。TMA<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] の TMA が Li と置換することにより、Li<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] · nH<sub>2</sub>O として、沈殿したと考えられる。

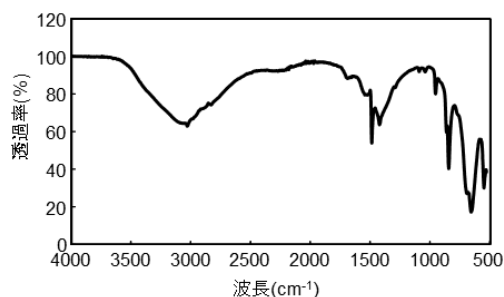


図2. 白色沈殿の FT-IR 分析の結果

得られたニオブ酸リチウム前駆体溶液を電気炉で加熱することにより、LiNbO<sub>3</sub> を合成した。図 3 に、XRD 測定の結果を示す。加熱条件は、300°C, 350°C, 400°C, 800°C であった。300°C 以上で、ブロードではあるが、ピークが観察された。シャープな XRD スペクトルは、400°C 以上で観察された。すべての XRD ピークは、ニオブ酸リチウムに帰属された。低温でのニオブ酸リチウムの合成は、ストイキオメトリを制御する上で、重要である。XPS 分析の結果、800°C で加熱したものの Li/Nb 比が 0.95 であったのに対し、400°C で加熱したものは 1.01 であった。これは、前駆体溶液の Li/Nb 比を維持していることを示している。図 4 に前駆体溶液の TG-DTA 分析の結果を示す。90°C 付近に大きな DTA ピークが観察される。これは、前駆体溶液中の水が揮発したためである。次に、139°C に観察されるピークは、135~140°C で生じる TMAH の分解のためである。196°C のピークは、

TMAH の分解で生じた残渣が完全分解したことを示している。この結果から、ニオブ酸リチウムは、200°C 以上で、ニオブ酸リチウムの結晶化が進行すると考えられる。

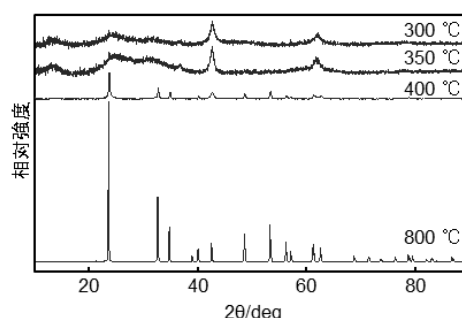
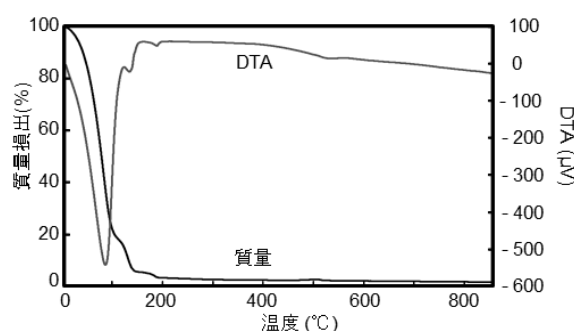
図3. LiNbO<sub>3</sub> 粉末の XRD 測定結果

図4. 前駆体溶液の TG-DTA 分析結果

#### 4. まとめ

酸化ニオブからリンドキュービストイオンを作成する方法は、NaOH などのアルカリ溶媒により、アルカリ溶融して作成される。これらの方法は、Na, Rb などの別の金属イオンが残ってしまうため、いったん、Li<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] · nH<sub>2</sub>O を結晶化させ、単離したものを用いて、LiNbO<sub>3</sub> を合成する必要がある。本研究は、Nb の溶解溶媒としてアルカリ有機溶媒である TMAH を用いた。TMAH は有機物であるため、加熱処理の際分解除去できる。TMAH による溶解により、Li<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] · nH<sub>2</sub>O の再結晶化することなく LiNbO<sub>3</sub> を作成することが可能である。

#### 謝辞

日下レアメタル研究所、加藤勝弘氏には試薬の提供をいただいた、ここに感謝申し上げます。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 8 日再受付)

#### 文 献

- (1) D. Xue, K. Kitamura, J. Wang: "Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystals", *Opt. Mater.*, 23, pp.399-402 (2003)
- (2) A.V. Besserguenev, Dickman M.H. Pope M.T. Robust: "Robust, Alkali-Stable, Triscarbonyl Metal Derivatives of Hexametalate Anions,  $[\text{M}_6\text{O}_{19}\{\text{M}^+(\text{CO})_3\}_n]^{(8-n)-}$  (M = Nb, Ta; M<sup>+</sup> = Mn, Re; n = 1, 2)", *Inorg. Chem.* 40, pp.2582-2586 (2001)