

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360374
 研究課題名（和文） 周期的ナノ細孔シリカおよびリン酸塩薄膜の合成と電子デバイスへの応用
 研究課題名（英文） Synthesis of periodic nanoporous silica and silica phosphate films and their applications to electronic devices
 研究代表者
 上山 惟一（UEYAMA KOREKAZU）
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
 研究者番号：10092149

研究成果の概要：規則配列した均一メソ孔を有するメソポーラスシリカの薄膜化を行った。メソポーラスシリカ薄膜の熱的、機械的安定性を向上させるために界面活性剤（有機テンプレート）薄膜にシリカ源を蒸気で供給する合成手法（蒸気合成法）を開発した。次世代 Low-k 材料や燃料電池電解質膜の開発を目指して、蒸気合成したシリカ薄膜およびリン酸シリケート薄膜の誘電率やプロトン伝導性を測定し、その可能性を示した。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2007 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2008 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：構造・機能材料、ナノ材料、燃料電池、電子・電気材料、薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) Low-k 材料

LSI の高速化は、トランジスタ、配線、層間絶縁膜からなる多層配線構造の採用による微細化で実現されてきた。しかし、配線幅・配線間隔が $0.1\mu\text{m}$ を切る 100 nm 世代を境に、配線遅延の問題による高速化の限界が顕在化してきた。特に 50 nm 技術世代およびそれ以降の ULSI の高速動作実現には、配線での信号伝播速度の短縮が必須である。微細化によって配線遅延が増加する理由は、配線断面積の減少による配線抵抗 (R) の増加と、配線間隔の縮小による配線間容量 (C) の増加によって、RC 遅延積が増加するからであ

る。Al 配線に代わり導入された Cu 配線によって配線抵抗の低減はほぼ物理限界に来ている。よって、低誘電率層間絶縁膜 (Low-k 膜) を用いた配線間容量の低減が今後重要視される。

現在の SiO_2 膜の比誘電率 4.2 に対し、100 nm 世代では、デバイスの実効比誘電率として 1.6~2.2、70 nm 世代で 1.5、さらに 50 nm 世代になると 1.5 以下が要求されている。これまでにフッ素や有機基を導入した SiO_2 系材料を中心に研究開発がなされてきたが、比誘電率 2.0 をきる事が難しいことや有機基の安定性の問題から新材料への期待が高い。層間絶縁膜の低誘電率化実現のためには、膜

への空孔 ($k=1.0$) 導入が必須となる。しかし単純に多孔体の空孔率をあげる、つまり低密度化すると機械的強度が著しく減少し、研磨処理などの後行程に耐えることができない。そこで、低誘電率特性と配線構造に絶えうる機械的強度を両立する新材料が必要となる。

(2) 燃料電池電解質膜

情報用携帯機器の新規電源として、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)が注目されている。DMFC電解質膜は、フッ素系樹脂であるナフィオン膜が多く使われている。しかしナフィオンは、耐溶媒性に乏しくメタノールクロスオーバー現象を引き起こしてしまう。クロスオーバーによって、燃料のロスやカソード電位の低下が引き起こされるため、DMFCの実用化を実現するうえで大きな問題となっている。

2. 研究の目的

(1) Low-k 材料

本研究では、周期的構造を有するポーラスシリカに着目し薄膜化を行った。周期的細孔構造を有するシリカは、応力が均一にかかることから、機械的強度の優れた多孔体薄膜であることが期待される。周期構造ポーラスシリカの機械的強度が、ランダム構造のポーラスシリカに比べ優れているという計算結果が報告されている。

本研究では、周期構造ポーラスシリカが蒸気合成できることおよび、優れた耐熱性を有することを見出している。本手法を用いることによって機械的強度に優れた低誘電率半導体層間絶縁膜を開発することを目的とした。

(2) 燃料電池電解質膜

本研究では、規則的な細孔構造を持つメソポーラスリン酸塩に注目した。無機材料であることから高い耐薬品性、耐溶媒性、耐熱性および機械的強度が期待できる。骨格内をプロトン供与体であるリン酸基によって修飾したリン酸薄膜を合成する。

3. 研究の方法

(1) 蒸気合成法：シリカ

シリカ源であるテトラエトキシシラン (TEOS) を蒸気で供給し、予め塗布しておいた界面活性剤薄膜と接触させる手法である。TEOS 蒸気は界面活性剤薄膜に浸透し、界面活性剤/シリケートナノコンポジットを形成する。この複合体が徐々に相変化を起こし、チャンネル型細孔構造や2次元ケージ状細孔構造を形成する。

(2) 蒸気合成法：リン酸シリケート

界面活性剤とリン酸を塗布し、シリカ源蒸気で処理することにより、周期構造メソポーラスリン酸シリケート薄膜を合成した。

4. 研究成果

(1) Low-k 層間絶縁膜の開発

メソポーラスシリカ薄膜は空隙率が高く、規則性を有するので、ランダムに空孔をあけたポーラスシリカ薄膜よりも機械的強度は大きくなる。シリカの比誘電率は4.2、空気の比誘電率は1である。空孔をシリカの中にあけることで比誘電率は低下する。また、可視光領域では屈折率は比誘電率の平方根に比例する。そこで、Low-k材を目的としたメソポーラスシリカ薄膜の研究が数多くなされている。本研究で合成した薄膜もこれらの材料への応用の可否を探った。

メソポーラスシリカ薄膜は薄膜内に多くのシラノール基が存在するため、親水性膜と知られている。したがって水を多く吸着する材料である。水の比誘電率はおよそ80であるのでこの水の吸着を抑えなければLow-k材、Low-index材としては用いることができない。本研究ではシリカ薄膜内にオルガノシランを気相で浸透させ、残存シラノール基と反応させることで疎水性膜の合成に取り組んだ。Fig. 1に合成手順を示す。テンプレートとしてPluronic F127、オルガノシランとしてトリメチルエトキシシラン(TMES)を用いた。

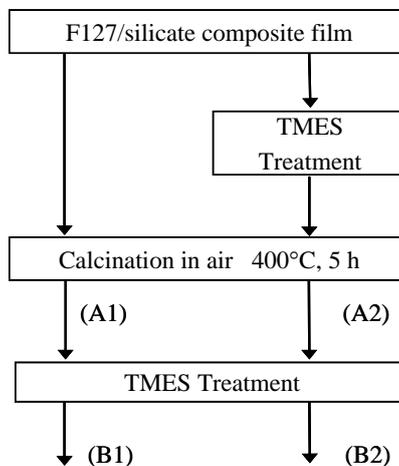


Fig. 1 Preparation of mesoporous silica films by the spin-coating method followed by the TMES vapor treatments. This figure summarizes the film numbering (A1, A2, B1, B2) and their synthesis details of the vapor phase synthesis and post-synthesis treatments employed.

A1のXRDパターン、GISAXSパターンをそれぞれFig. 2および3に示す。XRDパターンから $2\theta = 0.9^\circ$ ($d = 9.8$ nm)にピークが得られた。また、GISAXSパターンからはリング状のパターンを得た。このパターンはworm-likeな細孔構造を持つメソポーラスシ

リカ薄膜に特徴的なものである。これは FE-SEM 像(Fig. 4)の結果と一致している。

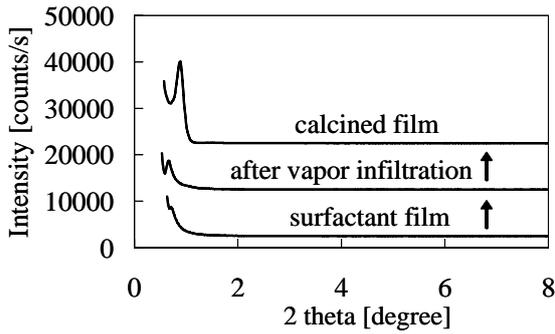


Fig. 2 XRD patterns of the A1 mesostructured silica films.

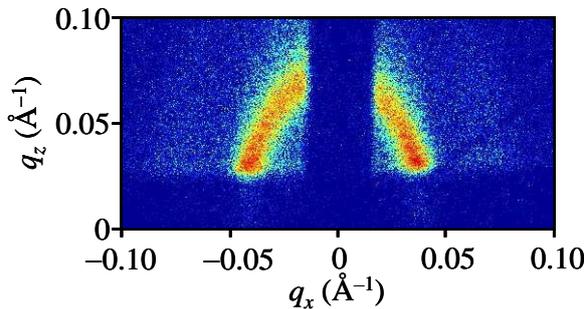


Fig. 3 A GISAXS pattern of the A1 mesostructured silica film.

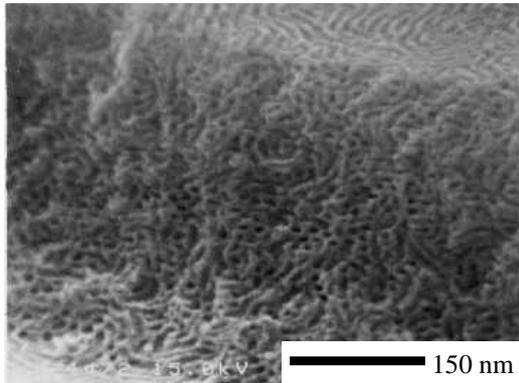


Fig. 4 An FE-SEM image of the A1 mesostructured silica film.

この薄膜の機械的安定性、水熱安定性を調べた。機械的強度は薄膜に対して垂直方向に加圧し、その前後で XRD ピーク強度の比較を行い、水熱安定性は密閉容器内に水、メソポーラスシリカ薄膜を仕込んだ後に 90℃に加熱し、同様にその前後で XRD ピーク強度を比較することで評価を行った。その結果を Fig. 5 および 6 に示す。機械的強度、水熱安定性ともに焼成前後に TMES で処理したメソポーラスシリカ薄膜の安定性は向上した。これは残存シラノール基が反応し、薄膜内に多数の有機基が導入されたためであると考えられる。

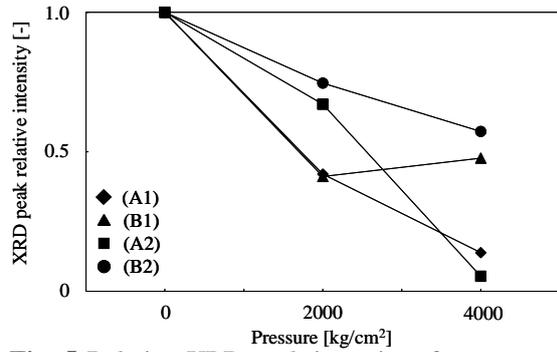


Fig. 5 Relative XRD peak intensity of mesoporous silica films after compression.

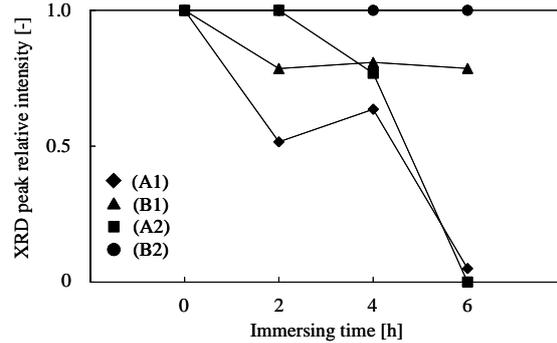


Fig. 6 Relative XRD peak intensity of the mesoporous silica films under hydrothermal conditions.

これらの薄膜の比誘電率を測定した結果を Fig. 7 に示す。焼成前に TMES 処理を行った薄膜(A2 および B2)がそれ以外の薄膜(A1 および B1)よりも比誘電率が低かった。これは焼成前に存在するシリカ骨格内部の多数のシラノール基と TMES が反応し、有機基が導入されたためと考えられる。焼成後にはこれらのシラノール基同士が脱水縮合反応するため、薄膜内の残存シラノール基がほとんど存在しなくなるため、疎水化されにくくなってしまふ。今回の実験で、最も低かった比誘電率値は 1.5(A2)で、この値は 2007 年の国際半導体ロードマップの指針に照らし合わせると、2022 年における実現目標値に相当する。

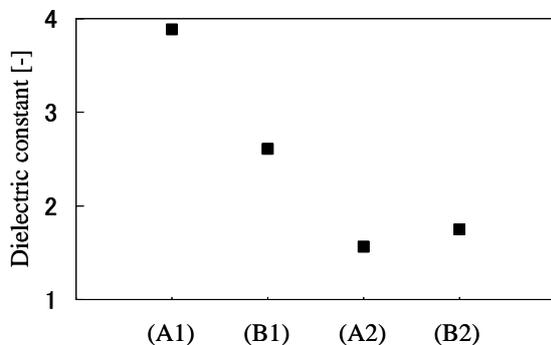


Fig. 7 Dielectric constant of mesoporous silica films.

(2) メソポーラスリン酸シリカ薄膜の合成 合成結果

TEOSおよびHClによる蒸気処理を90°Cで行ったサンプルのXRDパターンをFig. 8に示す。スピナーコート塗布後にH₃PO₄-Brij 30複合体によって形成されたヘキサゴナル構造が確認され、それにつづく蒸気処理および焼成後も周期構造が維持されていることが確認された。リン酸シリケート薄膜断面のFE-SEM像をFig. 9に示す。細孔がヘキサゴナル状に、周期的に配列していることが確認された。

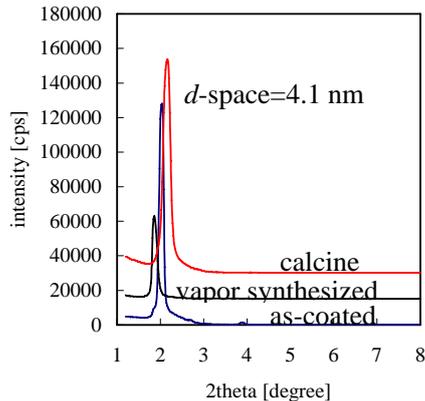


Fig. 8 XRD patterns of silica-phosphate composite films prepared by the method B.

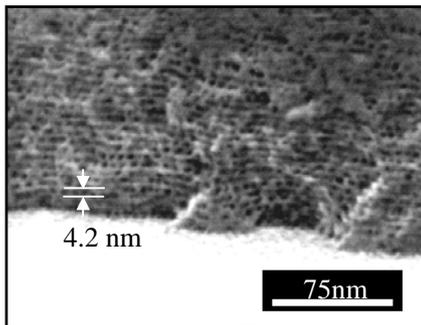


Fig. 9 An FE-SEM image of the cross-section of the calcined silica-phosphate composite films prepared by the method B.

蒸気合成時にともに用いた塩酸の効果を変えるために合成された薄膜の水洗い前後のプロトン伝導度およびP/Si比を調べた。リン含有量およびプロトン伝導度は水洗いにより減少せず、ほぼ同じ値であった。塩酸触媒によりリン酸およびTEOSの加水分解縮合反応が促進されたためと考えられる。

次に前駆溶液中のリン酸濃度を变化させて合成したサンプルの水洗い後のプロトン伝導度をFig. 10に示す。いずれの前駆溶液比においてもXRDパターンから周期構造が形成されていることがわかった。水洗いによってもプロトン伝導度は減少せず、高い値を示した。さらに前駆溶液中のリン酸濃度の上昇とともにプロトン伝導度が上昇した。前駆溶液中のリン酸がTEOSと反応し、プロトン伝導

に寄与していることがわかった。蒸気合成法Bを用いて合成した薄膜は0.1 S cm⁻¹という非常に高い伝導度を示した。

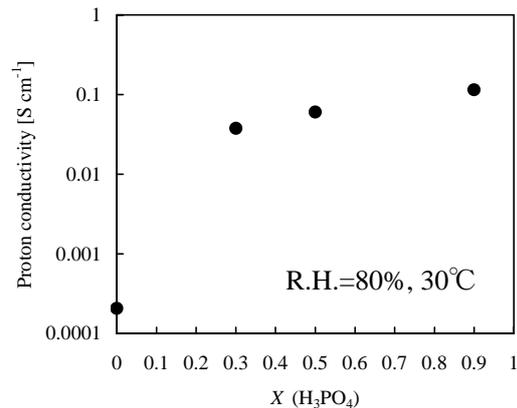


Fig. 10 The molar ratio dependence of proton conductivities on the silica/phosphate composite films. (X H₃PO₄: 0.5 Brij 30 : 100 H₂O : 50 EtOH)

プロトン伝導性

電解質膜に広く用いられているNafion膜はプロトンの伝導に水の供給が不可欠であるため、加湿条件下のみでしか使用できない。そのため低加湿作動が可能であり、さらに中温領域で使用できるという条件が電解質膜に求められている。低加湿作動が可能となれば水分管理が容易となる。合成した試料のプロトン伝導度の湿度依存性および温度依存性を調べた。

プロトン伝導度の湿度依存性

リン酸シリカの湿度依存性を調べた。50°Cで相対湿度を100%から下げていきプロトン伝導度(σ)を測定した。プロトン伝導度は湿度によらずほぼ一定の値を示した。メソポーラスリン酸シリカ薄膜内の細孔が水を吸着し、低加湿条件でも水が離脱しにくくなるために、湿度が低下してもプロトン伝導度が低下しないと考えられる。

プロトン伝導度の温度依存性

リン酸シリカ薄膜のプロトン伝導度の温度依存性を調べ、プロトン伝導に要する活性化エネルギーを求めた。温度依存性は水蒸気分圧2.0, 10および20 kPaの条件で50°Cから温度(T)を上昇させていき、プロトン伝導度(σ)を測定した。実験結果をFig. 11に示す。温度の上昇とともにプロトン伝導度は増加し、100°C以上でも高いプロトン伝導度を示すことがわかった。温度の上昇とともにプロトンの拡散係数が大きくなるためにプロトン伝導度は増加したと考えられる。また、水蒸気分圧を変えてもプロトン伝導度はほとんど変わらなかった。プロトン伝導の活性化エネルギーを $E_a = -2.303R[d \log \sigma / d(1/T)]$ より算出した結果、リン酸シリカ薄膜の活性化エネルギーは水蒸気分圧に関わ

らず 13 kJ/mol とわかった。プロトン伝導度が湿度に依存せず、100°C以上の温度領域で用いることができるという特性はこの電解質膜の大きな特徴である。

プロトン伝導のメカニズム

プロトン伝導性、プロトン伝導の活性化エネルギーおよび重量分析の結果からメソポーラスリン酸シリカのプロトン伝導メカニズムについて考察した。プロトン伝導メカニズムはGrotthuss機構およびVehicle機構の2つに大別される。Grotthuss機構ではプロトンは吸着水の間を水素結合を介してホッピングしながら伝導し、その活性化エネルギーは10-40 kJ/molと報告されている。一方、Vehicle機構はプロトンが水分子と一体となり H_3O^+ となって拡散することでプロトンが伝導する機構で、その活性化エネルギーは80 kJ/molであると報告されている。リン酸シリカのプロトン伝導度の活性化エネルギーは13 kJ/molであり、細孔内には化学吸着水が多く存在することからGrotthuss機構によりプロトンが伝導していると考察される。

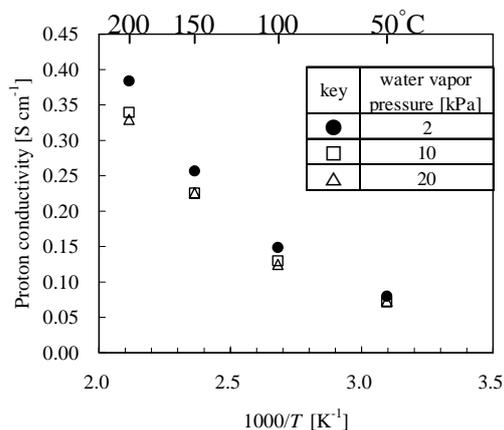


Fig. 11 Temperature dependence of proton conductivity of the silica/phosphate composite films at different water vapor pressures.

メソポーラスリン酸塩薄膜の特性

メソポーラスリン酸塩のプロトン伝導度は0.04-0.1 S cm⁻¹であり、従来の無機物より高いを示し、100°C以上の温度領域でも高い伝導度を示すことがわかった。また、プロトン伝導度は湿度に依存しなかった。

プロトン伝導の活性化エネルギーからメソポーラスリン酸塩薄膜内のプロトン伝導機構は水分子およびOH基を介してプロトンがホッピングするGrotthuss機構であった。TG分析およびFTIR測定結果から、メソポーラスリン酸塩はその細孔内に多くの吸着水およびOH基を有していることがわかった。これらのことから、細孔内に存在するリン酸基および吸着水を介してプロトンが伝導していると考えられる。細孔内にはプロトン伝導に必要なリン酸基および吸着水が高濃度

に存在し、さらにそのメソ細孔がマイクロ孔を通して連続的につながっていることから細孔がプロトン伝導の連続的なパスとして働いていると考えられる。このため、メソポーラスリン酸塩薄膜は高いプロトン伝導度を示したと考えられる。さらに細孔内には化学吸着水およびリン酸基が存在するために100°C以上の温度領域でも、プロトン伝導度が低下しなかったと考察される。

これらの結果はメソポーラスリン酸塩薄膜の中温領域における電解質膜への応用への可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9件)

①Takanori Maruo, Kaori Nagata, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira and Korekazu Ueyama, “Synthesis of 3D pore mesostructured silica films by vapor infiltration of tetraethoxysilane”, *J. Colloid Interface Sci.*, 328, 120-123 (2008) 査読有

②Takanori Maruo, Kaori Nagata, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, Christopher P. Muzzillo, Michael P. Tate, Hugh W. Hillhouse, “Vapor phase synthesis of mesoporous silica thin films with a 3D pore structure”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174A, 417-420 (2008) 査読有

③Takanori Maruo, Shunsuke Tanaka, Hugh W. Hillhouse, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, and Korekazu Ueyama, “Disordered Mesoporous Silica Low-*k* Thin Films Prepared by Vapor Deposition into a Triblock Copolymer Template Film”, *Thin Solid Films*, 516, 4771-4776 (2008) 査読有

④ Takanori Maruo, Shunsuke Tanaka, Norikazu Nishiyama, Ken-ichiro Motoda, Katsuya Funayama, Yasuyuki Egashira, and Korekazu Ueyama, “Low-index mesoporous silica films modified with trimethylethoxysilane”, *Colloids and Surfaces A*, 318, 84-87 (2008) 査読有

⑤Yuko Nishiyama, Kentaro Ochi, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira and Korekazu Ueyama, “Proton-conducting mesoporous silica/phosphate composite

films prepared by vapor phase method” , *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, B6-B9 (2008) 査読有

⑥ Norikazu Nishiyama, Yuko Nishiyama, Kentaro Ochi, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Vapor Phase Synthesis of Ordered Mesoporous Silica-Phosphate Complex Films and Their Proton Conductivity” , *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170, 1912-1917 (2007) 査読有

⑦ Shunsuke Tanaka, Takanori Maruo, Norikazu Nishiyama, Korekazu Ueyama, Hugh W. Hillhouse, “Vapor Phase Preparations of Mesoporous Silica Thin Films for Ultra-Low- k Dielectrics” , *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 165, 595-598 (2007) 査読有

⑧ Norikazu Nishiyama, Junji Kaihara, Yuko Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Vapor Phase Synthesis of Mesoporous $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Thin Films” , *Langmuir*, 23, 4746-4748 (2007) 査読有

⑨ Yuko Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Hugh W. Hillhouse, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Synthesis of Ordered Mesoporous Zirconium Phosphate Films by Spin Coating and Vapor Treatments” , *Langmuir*, 22, 9469-9472 (2006) 査読有

[学会発表] (計 5件)

① Takanori Maruo, Kaori Nagata, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, Christopher P. Muzzillo, Michael P. Tate and Hugh W. Hillhouse, “Vapor phase synthesis of mesoporous silica thin films with a 3D pore structure” , 4th FEZA Conference, Paris, France (September 2-6, 2008)

② Yuko Nishiyama, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira and Korekazu Ueyama, “Proton Conductive Silicate/Phosphate Composite Membranes” , 6th spring meeting of International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, Brazil (March 16-19, 2008)

③ Norikazu Nishiyama, Yuko Nishiyama, Kentaro Ochi, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Vapor Phase Synthesis of Ordered Mesoporous Silicon Phosphate Films and Their Proton Conductivity” ,

IZC, Beijing, China (August 12-17, 2007)

④ Takanori Maruo, Shunsuke Tanaka, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Vapor Phase Synthesis of Mesoporous Silica Low- k films” , IZC, Beijing, China (August 12-17, 2007)

⑤ Yuko Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, “Synthesis of Ordered Mesoporous Zirconium Phosphate Films and Their Proton Conductivity” , 210th Meeting of Electrochemical Society (210th ECS), Cancun, Mexico (October 29-November 3, 2006)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上山 惟一 (UEYAMA KOREKAZU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：10092149

(2) 研究分担者

西山 憲和 (NISHIYAMA NORIKAZU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：10283730

(3) 連携研究者