

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760593

研究課題名(和文) 原料リサイクルシステムを備えた薄膜合成プロセスの構築

研究課題名(英文) Constructing of film-deposition system equipped precursor recycling system

研究代表者

内田 寛 (UCHIDA HIROSHI)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：60327880

研究成果の概要(和文)：

超臨界流体技術を応用した酸化物セラミックス薄膜(無機材料薄膜)の合成装置を設計すると同時に有機金属化合物(薄膜材料合成用原料とその副反応物)の回収システムの導入を実施し、回収物から原料を再生するための化学反応プロセスの構築を目指すことを本研究の目的とする。これらを確立することで高効率の原料リサイクルシステムを備えた薄膜合成プロセスを実現することが本研究の最終的な課題である。

本研究では、(1)有機金属化合物を $scCO_2$ により溶解抽出→分離するための回収システムの試作、(2)薄膜合成装置からの原料回収を念頭に置いた擬似的実験系での化合物回収実験、および(3)薄膜合成装置と化合物回収プロセスの連動による未反応原料や副生成物の回収・再利用の可能性についての検討を実施した。その結果、 TiO_2 薄膜合成用原料である Ti 含有 β -ジケトナト錯体の $scCO_2$ における溶解および分解挙動に関する知見が得られ、原料から TiO_2 薄膜への反応のメカニズムを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：

The purpose of this research is to develop novel thin-film deposition system equipped recycling system for metal-organic precursors, which is designed totally based on supercritical fluid technology. The present research project was accomplished through (i) the trial production of recycling system for metal-organic compounds by extraction and separation process using supercritical carbon dioxide (CO_2), (ii) simulated experiment for collecting metal-organic compounds under pseudo-condition in film-deposition equipment, and (iii) conclusive discussion for simultaneous collection of unreacted precursors and byproduct compounds during film-deposition process under supercritical CO_2 . We obtained some valuable data and knowledge for dissolution and decomposition behavior of Ti β -diketonates, typical precursors for titanium dioxide (TiO_2) films, under supercritical CO_2 condition, and then clarified the reaction mechanism from metal-organic precursors to solid TiO_2 deposition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000円	660,000円	2,860,000円
2010年度	600,000円	180,000円	780,000円
総計	2,800,000円	840,000円	3,640,000円

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・材料加工・処理

キーワード： 薄膜プロセス、超臨界流体、有機金属化合物、酸化物

1. 研究開始当初の背景

材料利用の一形態として、薄層状に加工された固体化合物により基板材料を被覆する手法、いわゆる「薄膜材料」の利用が近年の産業界において広く浸透しつつある。その用途は多種多様であるが、基板材料の表面に異なる物性を付与するための機能複合化、あるいは薄膜堆積→エッチングの繰り返しによるサブミクロン規模での集積回路形成など、従来の塊状（バルク）材料では実現し難い性能を得るために有効な手段であり、多くの産業分野において薄膜材料の特徴を活用した画期的な製品・デバイスの開発が推し進められている。

しかしながら現状の薄膜材料利用においては、期待される資源節約の利益を十分に享受するには至っていない。その原因として、薄膜合成プロセスにおける原料反応効率の低さ、ならびに合成後に残留する未反応原料・副生成物の回収・再利用率の低さ、といった問題点とその根底に存在することが挙げられる。それらの問題はこれまで、高付加価値の薄膜材料を製造するためのトレードオフ的な要因とみなされ積極的な解決を検討される機会が少なかったが、昨今強まりつつある“資源の有効利用”という要望に対応すべく、原料利用効率に関わる問題の解決手段を迅速に確立する必要がある。

現行の薄膜合成プロセスは、原料化合物を基板表面に供給し、それらの化学的/物理的变化を経て薄膜材料を成長させるボトムアップ方式を主として採用している。それらは原料供給媒体や薄膜成長メカニズムに応じて種々のカテゴリに分類されるが、いずれの手法も供給原料が基板吸着→反応に至る効率が著しく低く、これが原料使用効率の低下の主要因として位置づけられる。

酸化物セラミックス薄膜合成プロセスに注目した場合、化学反応を経て目的の材料を得る化学的手法（CVD・CSD等）では、副生成物の選択分離など化合物の回収に係る技術の難易度が高く安定的に原料回収を実施する手段が未だ確立していない。有機溶媒による原料の抽出回収は一つの有効手段であるが、安全性に関わる問題（引火性・毒性等）や溶媒分離に係る技術の煩雑さにより、その利用は敬遠されがちである。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体技術を応用した酸化物セラミックス薄膜（無機材料薄膜）の合成装置を設計すると同時に有機金属化合物（薄膜材料合成用原料とその副反応物）の回収システムの導入を実施し、回収物から原料を再生するための化学反応プロセスの構築を目指すことを目的とする。これらを確立することで高効率の原料リサイクルシステムを備えた薄膜合成プロセスを実現することが本研究の最終的な課題である。

本研究計画では、無機材料薄膜の合成原料として広く使用される有機金属化合物を研究の対象とし、超臨界流体応用の薄膜合成プロセスにおける未反応原料や副生成物の回収・再生システムの構築を目指す。それらの技術を通じた原料リサイクルシステムの確立は、薄膜合成プロセスの原料利用効率の向上へと最終的に大きく貢献するものと判断する。本研究では、原料回収・再生の具体的な技術的指針として、有機化合物抽出・分離の性能に優れた「超臨界二酸化炭素（scCO₂）」を利用した化合物回収技術の構築を提案する。我々はこれまでに scCO₂ 中での有機金属化合物の反応挙動に関する研究を進めており、そこで得られた知見、すなわち scCO₂ に対する化合物の溶解性や反応性から、有機金属化合物を効率的に回収→再分離するための輸送媒体として scCO₂ が有効に機能するものと判断する。

3. 研究の方法

本研究では、超臨界流体応用の技術を利用した有機金属化合物の回収・再生システムを設計・構築し、これらを酸化物セラミックス薄膜の合成プロセスに導入することを研究目的として設定した。

まずは有機金属化合物を scCO₂ により溶解抽出→分離するための回収システムを設計試作し、システム内での化合物の輸送・反応を制御・モニタリングできるように設定した。[課題(1)] 続いて試作したシステムを利用し、薄膜合成装置からの原料回収を念頭に置いた擬似的実験系での化合物回収実験を行い、化合物の回収効率や回収物の状態（純度・組成・反応性等）について調査した。[課

題(2)] 最終的には薄膜合成装置に組み込み、薄膜合成→化合物回収プロセスの連動運用により未反応原料や副生成物の回収・再利用の可能性について検討した。[課題(3)]

4. 研究成果

(1) 超臨界流体を利用した有機金属化合物回収システムの試作

scCO₂ 流体により有機金属化合物を溶解抽出→分離するための回収システムを試作した。システムは加圧された scCO₂ 流体が流通可能なフロー式の高圧反応装置から成り、CO₂ 流体供給系、抽出系および分離系から構成される。供給系において加圧昇温された scCO₂ 流体をシステム内に流通させ、抽出系内に仕込んだ有機金属化合物を溶解抽出、その後分離系で圧力解放することにより抽出化合物と CO₂ 流体の分離回収を行なった。化合物の化学種状態は分光分析により評価した。

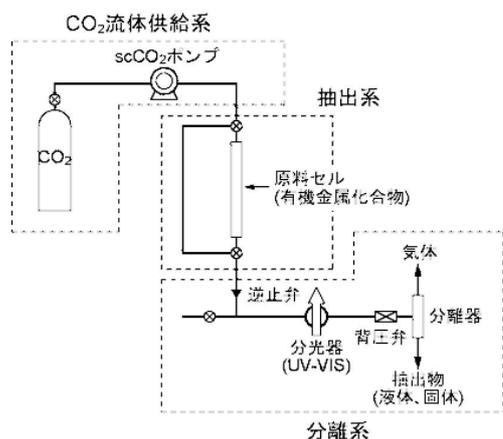


図1 超臨界 CO₂ 流体を利用した有機金属化合物回収システム[上: 装置構成(模式図)、下: 外観写真]

本研究では主な研究対象として Ti 基有機金属化合物(固体)を選択し、酸化物セラミックス TiO₂ 薄膜の原料と成り得るいくつかの化合物、すなわち数種類の金属アルコキシ

ドや β-ジケトン錯体などについて、前述の回収システムを用いて溶解抽出実験を実施した。その結果、β-ジケトン錯体を主体とする化合物は scCO₂ 中に溶解抽出された後も分子構造を損ねることなく比較的安定に存在すること、しかしながらそれらもより高温(約60℃)の条件下において配位子の解離をわずかに引き起こしアルコキシドや TiO₂ に類似した化学種へと転化すること、などが分離回収物の分析により確認された。

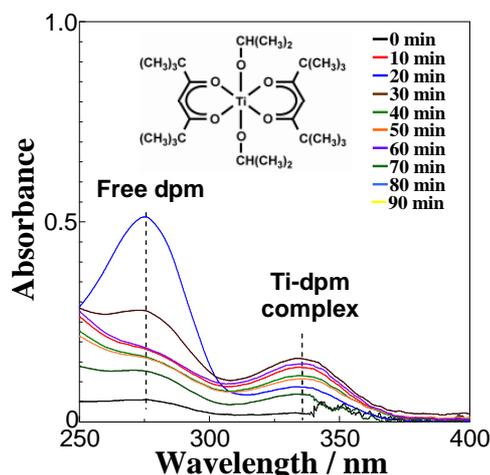


図2 超臨界 CO₂ により抽出回収された Ti(O-*i*-C₃H₇)₂(C₁₁H₁₉O₂)₂ の UVVis スペクトル (温度 60℃, 圧力 10 MPa)

(2) 疑似的実験系における有機金属化合物の抽出回収実験

上記システムの抽出系を人為的に設定した疑似的な実験系(混合系・複雑形状系など)に置き換え、実際の薄膜合成装置に近い対象条件からの化合物回収実験を行なった。これらの実験は、前項(1)と同様、酸化物セラミックス TiO₂ 薄膜の原料と成り得るいくつかの β-ジケトン錯体について注目して実施された。

scCO₂ の細孔に対する浸透性は高く、メッシュ径 0.5 μm のステンレスメッシュ中に封入した有機金属化合物を容易に溶解抽出することが可能であった。また、熱勾配配管を通じた物質輸送においては局所的な化合物の再析出が確認され、化合物の溶解度が流体温度に強く依存することが示唆された。また、不純物 H₂O 共存下での溶解実験においては β-ジケトン配位子の解離やアルコキシドの加水分解などといった有機金属化合物の分解反応が顕著に確認された。

有機金属化合物の分子構造および流体の温度・圧力などのパラメーターの調整により効率的な物質回収を実施するための条件制御を試みた。その結果として、いくつかの化合物について scCO₂ に対する飽和溶解度曲

線（溶解度 vs. 温度・圧力）を実際に作成することに成功した。

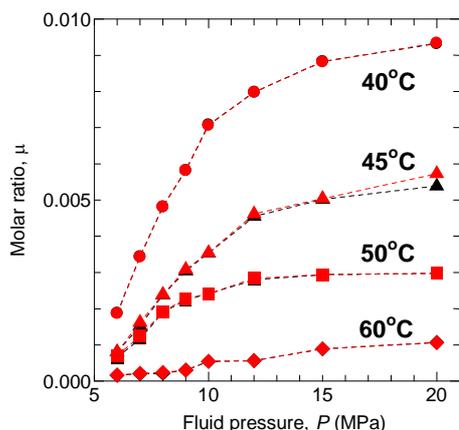


図 3 超臨界 CO₂ 流体に対する Ti(O*-i*-C₃H₇)₂ (C₁₁H₁₉O₂)₂ の飽和溶解度

(3) 薄膜合成装置と有機金属化合物回収システムの連動運用

scCO₂ 利用の薄膜合成装置に未反応原料回収システムを組み込み、薄膜合成→化合物回収プロセスの連動運用により未反応物や副生成物の回収・再利用の可能性を検討した。

回収システムと連動させる薄膜合成装置として、CVD 装置をベースに自作された超臨界流体利用の成膜装置を採用する。本装置は CO₂ 流体供給系、反応系および排気系から構成され、“原料（有機金属化合物）の溶解”→“化学反応”→“基板上への析出”の過程がすべて scCO₂ 雰囲気下で行われるよう装置設計が立案されている。本装置の利用により、これまでに β ジケトン錯体を原料として用いた酸化物薄膜 TiO₂ の低温合成（約 100°C）などが達成された実績がある。[Ref]

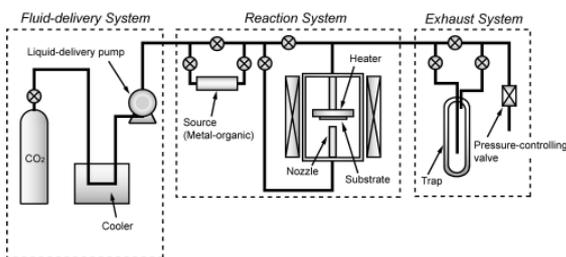


図 4 scCO₂ を利用した薄膜合成装置の概略図

[Ref] Kano, et al., “Low Temperature Deposition of Titanium Oxide Containing Thin Films in Trench Features from Titanium Diisopropoxide Bis(dipivaloylmethanate) in Supercritical CO₂”, *J. Supercrit. Fluids*, **50**, 313-319 (2009).

Ti の β-ジケトン錯体は高温（約 60°C～）や H₂O 共存下などの条件において β-ジケト

ン配位子の遊離を伴った分解反応を生じることが判明しており、またアルコキシド鎖を有する化合物においては従来のゾルゲル反応に相当する変化が認められた。scCO₂ 利用の薄膜合成装置においてはこれらの反応の総じた寄与によって TiO₂ 薄膜の形成がなされたものと予想される。同様の分解状態にある副生成物を回収システムにより得ることができたが、その収率は 5% 未満の非常に低い結果であった。しかしながら系外排出物としての化合物の放出はほとんど認められなかったため、配管・チャンパーなど系内残存物の回収により収率の大幅な増大が期待できる。

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 1 件）

- ① Yusuke Asai, Saaya Narishige, Kaori Fujioka, Hiroshi Uchida and Seiichiro Koda, “Processing for Sol-gel Derived Metal Oxide Thin Films using Supercritical Carbon Dioxide”, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, (査読有り) *Accepted*.

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① Hiroshi Uchida, Yusuke Asai, Saaya Narishige, Kaori Fujioka and Seiichiro Koda, “Processing for Sol-gel Derived Metal Oxide Thin Films using Supercritical Carbon Dioxide”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), November 17, 2010, Grand Cube Osaka.
- ② 早川右真、関野一幸、内田 寛、幸田清一郎、「超臨界二酸化炭素流体中における各種チタン錯体の溶解度」、化学工学会第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 6 日、同志社大学
- ③ 浅井悠祐、内田 寛、幸田清一郎、「超臨界二酸化炭素流体処理による酸化チタン薄膜の合成」、日本セラミックス協会第 48 回セラミックス基礎科学部会、2010 年 1 月 11 日、沖縄コンベンションセンター
- ④ 浅井悠祐、内田 寛、幸田清一郎、「超臨界二酸化炭素流体を用いたガラス基板上での結晶質酸化チタン薄膜の合成」、日本セ

ラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、
2009 年 9 月 17 日、愛媛大学

- ⑤ 関野一幸、内田 寛、幸田清一郎、「超臨界
二酸化炭素流体中におけるチタン(IV) β ジ
ケトン錯体の溶解度」、化学工学会第 41
回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、広島大学

[その他]

ホームページ等

[http://librsh01.lib.sophia.ac.jp/Profiles/61/000601
5/profile.html](http://librsh01.lib.sophia.ac.jp/Profiles/61/0006015/profile.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 寛 (UCHIDA HIROSHI)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：60327880