

超臨界流体急速膨張による材料創製

(財) 化学技術戦略推進機構 研究員 井 上 均
高温高圧流体技術研究所 主任研究員

近年、超臨界流体を媒質として用いた有機合成や、超臨界流体と一般溶媒との溶解度差を利用した析出法など、材料創製に超臨界流体を用いる手法が種々試みられている。超臨界流体急速膨張法 (Rapid Expansion of Supercritical Solution = RESS法) もその中の一つであり、材料物質を溶解させた超臨界流体をノズルを通して噴射し、急激な圧力減少に伴う溶解性の低下により、溶質を過飽和状態から一気に析出させることを特徴とする。これまでに、粉末や薄膜生成が可能であることが報告されているが¹⁾、事例はまだ少なく²⁻⁴⁾、実用化のためには基本特性も含めた詳細な検討が必要である。本研究では、安全性やコストの面で最も利用しやすい二酸化炭素を媒質としたRESS法に関して、その基本的な特徴を明確にし、サンプル試作を通じて様々な利用形態を探査した。

RESS装置は、図1に示すように、高圧二酸化炭素供給部と材料を溶解させる高圧セル、およびノズルを中心とした噴射部からなる簡単な構造である。二酸化炭素は、臨界温度31°C、臨界圧7.4MPaと比較的温和な条件で超臨界状態となるので、通常はセルの温度は数十～100°C、圧力は20MPa程度まで十分である。

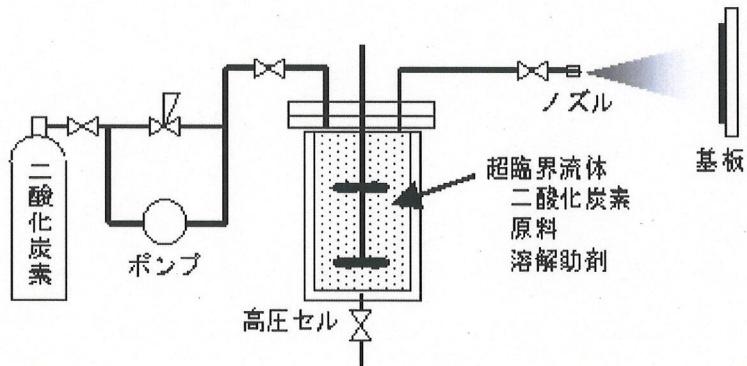


図1 RESS装置の構成

RESS法の特徴としては、(1)主溶媒が二酸化炭素であるため、有機溶媒の使用量が抑えられる (2)通常のスプレーよりも微細な粒子が噴射できる (3)溶媒量が少ないので、高速、厚膜製膜が可能 などが挙げられる。(1)は対環境面でも、また生成物からの溶媒除去工程が不要になるというプロセス面でも有利な特徴である。(2)については、本研究で開発した手法により噴射粒子の径が μm オーダーであることが確認されており、複雑な形状をした基体に対するコーティングや微小部分への材料充填に活用できる。(3)は、ゾルゲル法などでは困難な厚膜が要求される用途に対して有効な手法となり得ることを示している。

RESS法が適用可能な材料としては、二酸化炭素に溶解しやすい有機物がまず挙げられ

る。例えばフッ素系オイルは、一般にフロンやその代替品などの特殊溶媒にしか溶解しないが、超臨界二酸化炭素には溶解可能なため、RESS法で容易にスプレーコートできる⁵⁾。一方、無機物の場合、通常の金属や酸化物は二酸化炭素には溶解しない。しかし、無機物の原料となる金属アルコキシドや錯体は、条件によっては溶解させることができる。種々の金属アルコキシドの溶解性を測定したところ、SiやTiのアルコキシドは二酸化炭素と完全混合することや、単独では溶解し難いものでも助溶媒としてアルコールを添加することで、1L当たり数十gという実用レベルの溶解が可能であることがわかった⁶⁾。以下に、これらのアルコキシドを用いてRESS法により酸化物を作製した例を示す。

図2はガラス基板上に形成した酸化チタン、および酸化スズ薄膜のSEM像である。このような焼結体レベルの薄膜が、ゾルゲル法では困難な開放大気中で作製できる。また図3には複雑形状基体への製膜例としてSUSメッシュに酸化チタンをコートしたものを示す。

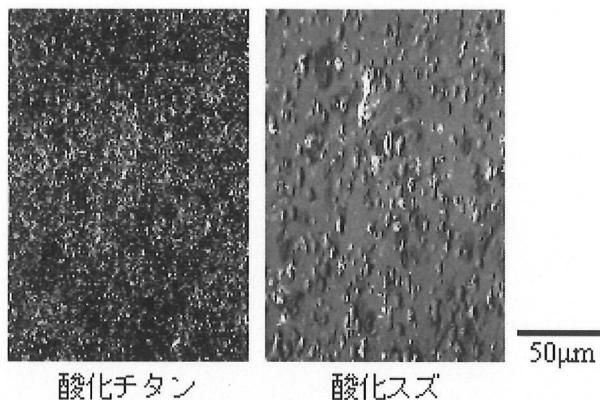


図2 酸化物薄膜のSEM像

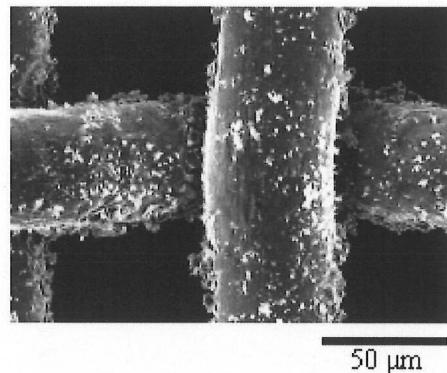


図3 SUSメッシュへの酸化チタンコート

RESS法で噴射するジェットの中心軸をはずしたところで生成物を集めると、図4のような粉末も得られる。また、単に膜形成するのではなく、適当な形状に孔開け加工したマスクを通して製膜すれば、図5のようなパターニングも可能である⁷⁾。図5は最小ピッチ50μmであるが、噴射される粒子の径から考えて、さらに微小なピッチにも対応できるはずで、スクリーン印刷等では実施が困難なμm領域をカバーする技術として有望である。

以上のように、RESS法は様々な用途に適用できる可能性のある手法であり、今後の展開が期待される。

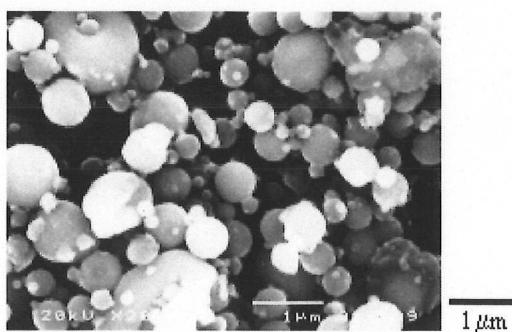


図4 酸化チタン微粒子

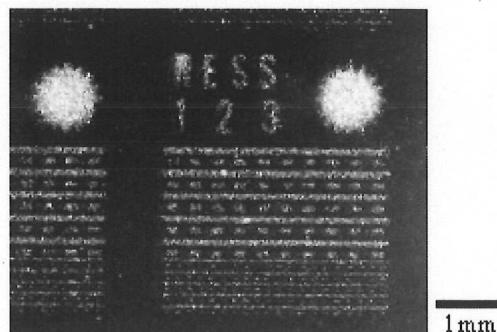


図5 酸化チタンのパターン

本研究の一部は、経済産業省産業技術研究開発制度に基づく、「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発プロジェクト」において、NEDOより委託を受けて実施したものである。

-
- 1) D.W.Matson, R.D.Smith, J. Am. Ceram. Soc., 72, 871 (1989)
 - 2) 長浜, Jasco Rep., 特集 31 (1997)
 - 3) H.Inoue, S.Kato, S.Kato, H.Taoda, Proc. Joint ISHR & ICSTR, 525 (2000)
 - 4) 井上, 日本化学会第80秋季年会, 講演予稿集, 190 (2001)
 - 5) 特開2001-314810
 - 6) 井上, 林, 大竹, 猪股, 日本化学会第81春季年会, 講演予稿集 I, 545 (2002)
 - 7) 特願2001-119546

