

超臨界流体急速膨張法による材料創製

高温高圧流体技術研究所 尾路 一幸、井上 均
産業技術総合研究所 林 拓道、大竹 勝人
東北大学 猪股 宏

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（RESS法）もその一つで、材料物質を超臨界流体に溶解した後、ノズルを通じて噴射することで、急激な圧力低下に伴う溶解度の低下を引き起こし、溶質を一気に析出させることを特徴とし、粉末や薄膜作成が可能とされている。特に、比較的穏和な条件で超臨界状態となり、安価、無害な二酸化炭素を媒質とした急速膨張法は、環境負荷が小さく、工業化に適した技術である。

RESS装置の構成を図1に示す。高圧二酸化炭素供給部と材料を溶解させる高圧セル、及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。またRESS法の特徴として、(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、また生成物からの溶媒除去行程が不要、(2) 過飽和状態から一気に析出させるため微細な粒子が得られ、複雑形状に対するコーティングが可能、等が挙げられる。

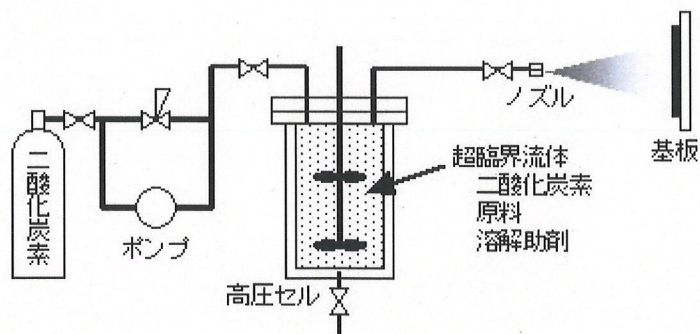


図1 RESS装置の構成

本研究では金属アルコキシドを用いた無機酸化物の薄膜作製に急速膨張法を適用することを目的とし、その応用例として複合酸化物膜作製の検討及びスリット幅30 μ mのメタルマスクを用いたパターンニングについて検討した。

複合酸化膜の作成

急速膨張法の実用化を考えた場合、単一金属の酸化物だけではなく、複数の金属を含む複合酸化物膜が得られることが重要である。このため、比較的扱いやすいSi-Tiの複合膜作製を試みた。Si-アルコキシドは非常に安定で、系内に水を添加しなければ反応が進行しない。これに対してTi-アルコキシドは加水分解反応が速いので、逆に水の混入を厳重に防ぐことが必要である。空気中でこれら2種のアルコキシドを混合すると、Ti-アルコキシドが先に反応して、液体中にTi水酸化物を主成分とする白色沈殿が生成することが多い。

実験では両アルコキシドの10%エタノール溶液を金属が等モル含まれるように混合し、急速膨張法による製膜を行った。得られた膜のSEM写真を図2に示す。

ややクラックが目立つが、膜質としてはTi単独の酸化物膜よりもSi単独の酸化物膜に近い連続膜となっている。EDX測定により膜の組成を調べたところ、ややSiが少ないものの、SiとTiを共に含んだ複合膜の生成が確認された。

また両アルコキシドの単純混合で発生するようなTi酸化物粒子の分離は見られず、良好な複合膜が得られた。

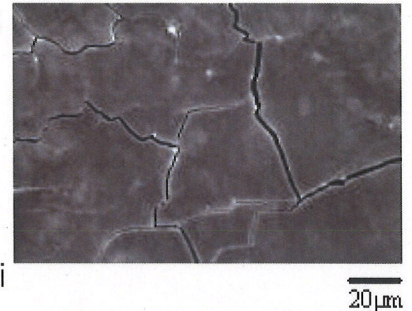


図2 Si-Ti複合酸化膜のSEM像

極小ピッチパターンニング

急速膨張法による微小ピッチパターンニングについて検討した。前年度作成した板厚50μm、最小ピッチ50μmのメタルマスクに加えて、板厚30μm、最小ピッチ30μmのマスクを作製して、ノズル径及びノズル-基板間の距離を変えてパターンニング試験を行った。

ノズル径が小さくなるほどパターンの鮮明度は向上した。最小ピッチ30μmのマスクに対してノズル径0.1mm、ノズル-基盤距離15cmでパターンニングを行ったところ、鮮明なパターンが得られた。(図3)

以上のことから、ノズル径やノズル-基板距離等の条件を選定することにより、急速膨張法で30μmピッチの微小パターンニングが可能であることを確認できた。



図3 30μmマスクパターンニング

本研究は、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より委託を受けて財団法人化学技術戦略推進機構(JCII)の事業として実施したものである。