

氏 名	中 井 戸 靖 明 なか い ど やす あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 361 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	有 機 ケ イ 素 - 酸 素 - 金 属 結 合 を も つ 化 合 物 の 合 成 と そ の 応 用

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 野 崎 一 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は有機ケイ素-酸素-金属結合をもつ化合物の合成、重縮合物の生成について検討し、その生成物を熱分解して金属-酸素-金属 ($M-O-M'$) 結合をもつ新結晶相の酸化物あるいは特殊な集合状態をもつ酸化物を得、その性質をしらべ、半導体の表面安定化膜、集積回路の安定化膜または多層集積回路の層間絶縁物としての応用を研究した一連の結果をまとめたもので、4編、21章からなっている。

第1編は金属イソプロポキシドを基質としてトリメチルシロキシ基 $[(CH_3)_3SiO-]$ を置換基とする置換体の合成とその生成機構について研究したものである。すなわち、基質としては、ホウ素、アルミニウム、チタンおよびバナジウムを含む金属イソプロポキシド $[\{ (CH_3)_2CHO \}_n M]$ を用い、この基質中のイソプロポキシ基を、異種金属を含む基（本研究ではトリメチルシロキシ基）で置換するためトリメチルアセトキシシランを用いた。こうして一分子中に二種の金属元素を含む単一化合物が得られることを認めている。従来基質のアルコキシ基を異種金属を含む置換基（例えばトリフェニルシロキシ基）で全置換することは可能であるが、部分的置換は不可能とされていた。しかるに本研究において、トリメチルシロキシ基を含む化合物を用い、アルコキシ基との間のエステル交換反応により、部分置換体の生成が可能であることを示した。本編第一章において、得られた生成物の種類をあげ、その物性値を求め、その値より部分置換体の生成を確認している。第二章においては脱エステルを伴うエステル交換反応、第三章においては、脱アルコールを伴うエステル交換反応の説明をしている。ついで第四章において一置換反応の速度を測定し、得られた活性化エントロピーから、この反応が錯中間体をへて進行することを結論している。また二置換体生成速度が一置換体速度のほぼ1/2であることから段階的置換の起こることを示唆している。第五章にこれらを総括している。

第二編は重縮合物の生成について研究したものである。まずはじめに多官能性シラン類、たとえばジメチルジアセトキシシランと金属アルコキシド（イソプロポキシド）との間のエステル交換反応について述べている。ついで、第一編で得られた部分置換体を加水分解することによって、部分置換体の反応性を検

討するとともに、単純な金属アルコキシドのそれでは得られなかった縮合物の成長方向の制御を試み、同時にその生成物に重合触媒としての特性があることを認めている。すなわち、第一章において、多官能基アセトキシシランとアルミニウムイソプロポキシドとのエステル交換反応により配位性の高分子が生成することを認め、第二、三、四章において $V-O-Si$ または $Zr-O-Si$ 結合をもつ結晶性のよい高分子が得られることを明らかにし、そのためには溶媒にエーテルのような極性溶媒を用いる必要があることを認めている。ついで第五章では脱塩化水素反応を用い、 $Fe-O-Si$ 結合をもった比較的低分子量の一定組織の化合物を得たこと、第六章では前編でのべたアルミニウムイソプロポキシドのトリメチルシロキシ基による部分置換体を加水分解することによって、方向性があり、置換数によって異なる構造の生成物が得られることを示している。第七章では前章で用いられた原料置換体、およびその加水分解生成物の性質を、プロピオンアルデヒドの重合触媒としての特性を通じ比較検討している。第八章は本編の総括である。

第三編は以上にのべた金属-酸素-ケイ素結合をもつ有機化合物を固相で熱分解することにより原料の構造、結合がどの程度の温度まで残り、また熱的变化にどのような影響をあたえるかを検討した結果をのべたものである。まず、第一章において、鉄-酸素-ケイ素結合をもつ化合物を原料とし焼成することにより相変化して著しい特徴、すなわち新しい準安定な結晶の生成を伴うことを明らかにしている。

第二章において $Zr-O-Si$ 結合をもつ化合物を原料とした場合、新結晶の生成は認められないが、共沈法により得られた混合物あるいは有機化合物を吸着させたゲル状物のそれに比し、それぞれ二種類の酸化物を形成する温度が高く、無定形相を示す温度範囲が広いことを示している。第三章では $V-O-Si$ 結合をもつ化合物の場合、新結晶相も無定形状態もとらないで、二種の酸化物固溶体を生成していることを認めている。そして以上いずれの場合も既成の結合の切断を過程に含み共沈ゲルの結合過程のみを含む場合とは著るしい相違のあることを結論している。第四章には本編の総括をのべている。

第四編は金属-酸素-金属 ($M-O-M'$) 結合をもつ一相二成分化合物の気相熱分解を試み、生ずる二成分酸化物薄膜を得、その物理的、化学的性質をしらべ、絶縁体薄膜として利用の可能性を得た結果をまとめたものである。すなわち第一章では $Al-O-Si$ 結合をもつ化合物より新しい結晶相膜、第二章では $Ti-O-Si$ 結合をもつ化合物より侵入型固溶体膜の生成を認め、ついで第三章ではいずれも生成膜は他の方法より厚くでき、 $Al-O-Si$ 系薄膜は $2.6 \times 10^6 V/cm$ の耐圧性を示し、 $Ti-O-Si$ 系薄膜の場合には比抵抗として $4.3 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ が得られることを明らかにし、半導体の表面安定化膜、集積回路の安定化膜、多層集積回路の層間絶縁物として有効であるとしている。

第四章では本編を総括している。

論文審査の結果の要旨

この論文は有機ケイ素-酸素-金属結合をもつ化合物の合成、重縮合物の生成について検討し、その生成物を熱分解して金属-酸素-金属 ($M-O-M'$) 結合をもつ新結晶相の酸化物あるいは特殊な集合状態をもつ酸化物を得、半導体の表面安定化膜、集積回路の安定化膜または多層集積回路の層間絶縁物としての応用を研究した一連の結果をまとめたものである。4編21章からなっている。

第一編では、金属イソプロポキシドを基質としてトリメチルシロキシ基を置換基とする置換体の合成と

その生成機構について研究した結果をのべている。すなわち基質の金属イソプロポキシド $[\{(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\}_n\text{M}, \text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}]$ にトリメチルアセトキシシランを作用させて、基質中のイソプロポキシドをトリメチルシロキシ基で置換することを試み、従来不可能とされていた部分置換体の合成に成功したものである。そして、この際に生起するエステル交換反応の機構を検討し、錯中間体を経て行なわれる段階的置換反応であるとの新しい知見を得ている。

第二編は重縮合物の生成についての研究結果をのべている。その結果まず多官能性シランと金属アルコキシドとの間のエステル交換反応により、配位性高分子の生成を認め、ついで前編でのべた部分置換体を加水分解することによって、方向性があり、置換数によって異なる構造の生成物が得られることを認めている。またこの加水分解生成物の性質を重合触媒としての特性を通じて比較している。

第三編は以上にのべた金属—酸素—ケイ素結合をもつ有機化合物を熱分解して原料の構造、結合が、どの程度の温度まで残り、また熱的变化にどのような影響をあたえるかを検討した結果をのべたものである。その結果 Fe—O—Si 結合を含むものから新しい準安定結晶相の生成を見出し、また、 Zr—O—Si 結合をもつものからは、共沈法により得られた混合物あるいは有機化合物を吸着させたゲル状物のそれに比し、二種類の酸化物を形成する温度が高く、無定形相を示す温度範囲が広いことを認めた。さらに、 V—O—Si 結合を含む時には二種の酸化物固溶体を生ずるなど新知見を得ている。

第4編は前編の結果を基礎として金属—酸素—金属結合を含む一相二成分化合物の気相熱分解を試みた結果をのべている。その結果、 Al—O—Si 結合を含む化合物からは新結晶薄膜、 Ti—O—Si 結合をもつものからは侵入型固溶体薄膜を得、これらの物理的、化学的諸性質をしらべ、半導体の表面安定化膜、集積回路の安定化膜、多層集積回路の層間絶縁物として用いる可能性を結論している。

以上要するに本論文は有機ケイ素—酸素—金属結合をもつ化合物の合成、重縮合物の生成に関し、有機合成化学、有機構造化学的に新しい知見を加え、さらに熱分解により得られた新結晶相、特殊集合状態をもつ酸化物を無機構造化学の立場から検討し、これらを基礎とし、絶縁体薄膜としての実用の可能性を明らかにしたものである。学術上、工業上寄与するところ少なくないものと考える。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。