

-ジケトンキレート化学気相成長法を利用した希土類およびアクチノイド化合物合成

著者	天野 良平
著者別表示	Amano Ryohei
雑誌名	平成5(1993)年度 科学研究費補助金 一般研究(C) 研究成果報告書
巻	1992-1993
ページ	9p.
発行年	1994-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049269



β -ジケトンキレート化学気相成長法を利用した
希土類およびアクチノイド化合物合成

(課題番号：04640575)

平成5年度科学研究費補助金（一般研究（C））研究成果報告書

平成6年3月

研究代表者 天野 良平

(金沢大学医療技術短期大学部 助教授)

はしがき

アクチノイド化合物の5 f 電子のその希妙な振舞いは、非局在系の3 d 電子と局在系の4 f 電子の化合物を包括した統一的な理解のために大きな関心を集めている。また近年、ランタノイドおよびアクチノイド化合物にはオプトエレクトロニクスや高温超伝導性などの機能性無機材料としても大きな期待が寄せられている。本研究はその基礎研究として、研究代表者（金沢大学医療技術短期大学部）と研究分担者（東北大学金属材料研究所）の緊密な連携のもとに実行されたものである。

研究組織

研究代表者：天野 良平（金沢大学医療技術短期大学部助教授）
研究分担者：塩川 佳伸（東北大学金属材料研究所助教授）

研究経費

平成4年度	1500千円
平成5年度	500千円
計	2000千円

研究発表

(1) 学会誌等（雑誌）発表

1. Ryohei AMANO and Yoshinobu SHIOKAWA, Chemical vapor deposition using lanthanide β -diketone chelates with difluorodichloromethane.
J. Radioanal. Nucl. Chem., 172, 81-86, 1993
2. Ryohei AMANO and Yoshinobu SHIOKAWA, A volatile thallium chelate, (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)Tl(I).
J. Radioanal. Nucl. Chem., 172, 81-86, 1993

(2) 口頭発表

1. 天野良平, 塩川佳伸, タリウムジピバロイルメタンキレート揮発性とCVD利用, 日本化学会第64秋季年会, 平成4年10月4日
2. 天野良平, 塩川佳伸, 化学気相析出法原料: タリウムとランタノイドを含む β -ジケトンキレートの合成とCVD利用, 第36回放射化学討論会, 平成4年10月27日
3. 天野良平, ラドンの娘核種を捕州するためのエレクトレットの作製, 第36回放射化学討論会, 平成5年10月7日

目次

はしがき	1
研究組織	1
研究経費	1
研究発表	1
(1) 学会誌等 (雑誌) 発表	1
(2) 口頭発表	1
目次	2
研究目的	3
研究経過	4
本研究の動機となる基礎的検討 (ジピバロイルメタン キレートによる研究)	
(1) 酸素と水との反応	4
(2) 硫化水素との反応	5
研究成果	3 1
(1) ジピバロイルメタンキレートによる研究 (フレオン 1 2 との反応)	3 1
(2) 2 金属を含む新しい化学気相析出法原料： タリウムとランタノイドを含むヘキサフルオロ アセチルアセトンキレートの合成と化学気相成 長法利用	3 1
(3) タリウムの新しい化学気相析出法原料： タリウムジピバロイルメタンキレートの合成と 化学気相成長法利用	3 2
あとがき (研究の位置付け)	5 5

研究目的

アクチノイド化合物の 5 f 電子の希妙な振舞いは、非局在系の 3 d 電子と局在系の 4 f 電子の化合物を包括した統一的な理解のために大きな関心を集めている。また、希土類およびアクチノイド化合物はオプトエレクトロニクスや高温超伝導性などの機能性無機材料としても関心が寄せられている。

本研究は、合成反応として、 β -ジケトンキレートガスと反応性ガスとの気相反応を用いる化学気相成長法 (CVD Chemical Vapor Deposition Method) を利用して、高純度で良質の結晶性の希土類およびアクチノイド固体化合物を得ようとするものである。我々はすでに CVD 法を用いて希土類およびアクチノイド元素の高結晶性酸化物や硫化物を合成した。その中で本 CVD 法が (1) 従来からの溶液内合成反応では得にくい固体化合物を取率ほぼ 100% で合成することができる、(2) 放射性で少量しか取扱えないアクチノイド元素からでも化合物合成が可能である、等の利点を有すること明らかにした。

本研究では、CVD 合成法の特徴である、高結晶性固体化合物の合成に適することやマイクロテクニクとしての有効性に特に生かして、希土類およびアクチノイドの窒化物およびフッ化物の新しい合成法を探る。併せて β -ジケトンキレート化学気相成長法を発展させる。

研究経過

これまでの研究で、 β -ジケトンキレート化学気相成長 (CVD) 反応を利用した希土類およびアクチノイド元素の機能性化合物の合成してきた。

このCVD法は次の点で独創的である。

(1) 従来からの溶液法では得にくい結晶性の良い薄膜あるいは単結晶の固体化合物が極めて良い収率で得ることができた。合成試料は機能発現の試料として適していた。

(2) 数mg程度の少量の放射性物質であるアクチノイド元素でもキラクタリゼーションに十分な試料を得ることができた。マイクロテクニク法としての条件を備えていた。

(3) 溶液法では全く合成できないような、新化合物が合成される可能性がある。

(4) 反応条件を系統的に検討することにより、気相反応の特徴や気固相反応の特徴を知ることができる可能性がある。

以上のようなことがわかった。これらはより具体的には次のようである。まず、本研究の動機となる基礎的検討 (ジピバロイルメタンキレートによる研究) を挙げる必要がある。

(1) 酸素と水との反応の結果：

Tbを除く希土類 Ln の場合は合成された化合物は共に酸化物 Ln₂O₃ であったが、Tbでは酸素による酸化物は Tb₄O₇、水による酸化物は Tb₂O₃ であった。ウランでは酸素による生成物は U₃O₈

の高温相であるのに対して、水との生成物は U_4O_9 であった。

(2) 硫化水素との反応の結果：

生成物は重ランタノイドではオキシ硫化物 Ln_2O_2S 、Euでは一硫化物 EuS であった。軽ランタノイド、トリウムとの生成物はアモルファス化合物で組成を同定できなかったが、蛍光X線分析の結果金属とイオウが一定の比で存在していることが確認でき、硫化物であることを示唆していた。

これら (1), (2) の結果はそれぞれ欧文で報告した。

(1) :

Preparation of lanthanide, thorium and uranium oxide films by chemical vapor deposition using β -diketone chelates

(1990, J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. 152(373-380))

として、本報告書でも以下 6 ページより掲載する。

(2) :

Preparation of lanthanide sulfide films by chemical vapor deposition using β -diketone chelates

(1991, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 155 (201-210))

として、本報告書でも以下 20 ページより掲載する。

研究成果

(1) ジピバロイルメタンキレートによる研究

(フレオン12との反応)

希土類ジピバロイルメタンキレートをCVD原料ガスとして、フレオン12を反応ガスとして検討した。ここで反応ガスに酸素を添加させることにより、希土類フッ化物を得ることに成功した。ランタノイド3価キレートでは LnOF と LnF_3 を分別合成することができるわかった。その成果を欧文で以下のように報告した。

Chemical vapor deposition using lanthanide β -

diketone chelates with difluorodichloromethane

J. Radioanal. Nucl. Chem.,

172, 81-86, 1993

本報告書でも以下 33ページより掲載する。

(2) 2金属を含む新しい化学気相析出法原料：タリウムとランタノイドを含むヘキサフルオロアセチルアセトンキレートの合成と化学気相成長法利用

本科学研究の特徴として、「新しい金属蒸気源の原料の開発を行う」ことであった。機能発現のための基礎研究として重要であった。

(2) と (3) はそのために計画され行われた研究である。はじめに (2) について報告する。

タリウム金属蒸気源としてはじめにタリウムとランタノイドの両方を含む蒸気源の原料キレートの合成を行う。複合 Tl Ln(hfa)_4 キ

レートとその第一候補に選び研究した。その調製法とその揮発性について検討し、その成果を次の放射化学関連の学会で報告した。

化学気相析出法原料：タリウムとランタノイドを含むβ-ジケトンキレートの合成とCVD利用、

第36回放射化学討論会，平成4年10月27日

本報告書にその要旨を以下 45 ページより掲載する。

(3) タリウムの新しい化学気相析出法原料：タリウムジピバロイルメタンキレートの合成と化学気相成長法利用

タリウム金属蒸気源として次にTl-βジケトンキレートの一つであるTlジピバロイルメタンキレートに注目し、本キレートを初めて合成し、揮発性およびCVD反応を検討した。本キレートガスとフロン/酸素混合反応ガスとのCVD法により光反応の基礎研究として重要な材料TlClおよびTlBrを合成した。その成果を欧文で以下のように報告した。

A volatile thallium chelate, (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)Tl(I)

Inorganica Chimica Acta,

203, 9-10, 1993

本報告書でも以下 47 ページより掲載する。

あとがき（研究の位置付け）

半導体、光学機器、材料の分野での進歩は化学気相成長法（CVD）によって合成された新機能材料に負うところ少なくない。希土類β-ジケトンキレートのCVD反応が、高温超伝導酸化物の薄膜合成に東北大学金属材料研究所で利用されたという私信があるが、酸化物以外の化合物についての報告はない。

アクチノイド化合物については、通常（1）湿式法による元素の精製（2）酸化物の調製（3）還元による金属の調製（4）金属の精製という過程で得られる金属を出発物質として合成されている。現在、アクチノイド化合物の研究のセンターとも言える西ドイツカールスルーエのEuropean Institute for Transuranium Elementsでは上記方法でウラン、ネプツニウム、プルトニウムのカルコゲナイド、プニクタイト、金属間化合物等の合成や単結晶の育成を行っている。この合成法は非放射性元素の化合物の合成と基本的に同じであるため、これまでの経験を十分活用できる利点はあるが、この過程で複雑で特別の施設を必要とする。

新機能化合物の合成法として優れたCVD法をアクチノイド化合物に応用した研究は我々が最初である。斯かる意味において本研究は意義深いものであった。