

新ゾルゲル・プロセスによる石英ガラスの合成

セイコーエプソン(株) 両角伸治
研究開発部長

1. はじめに

エチルシリケート等の金属アルコキシサイドを原料としてガラスを形成するゾルゲル法を用い、大型の石英ガラスを直接成形して作る新しいプロセスを開発した。従来からゾルゲル法により石英ガラスを合成する試みは幾つかあるが問題が多く実用化されていなかった。例えばエチルシリケートを加水分解し、ゾルを作りゲル化後焼結する方法⁽¹⁾では工程中のクラックにより数cm角以上のものはできなかった。又シリカ微粉末を水に分散させゾル状にし、これを焼固めて作る方法⁽²⁾は比較的大きなものができるとは、マイクロクラックが多数残留し問題があった。今回開発した新しいプロセスは、大型かつ高品質の石英ガラスを直接成形できる技術⁽³⁾であり、すでに30cm以上の石英板や1m以上の石英チューブの試作に成功している。

2. 新しいゾルゲルプロセスの特徴

従来方式では反応過程で応力ひずみによりクラックが発生する。このクラックの発生を防ぐため、原因となる応力ひずみを極小化すると共に応力に耐えうるよう強度を改善する必要がある。そのために①原料のエチルシリケートにシリカ微粉末を

添加する②ゾルのPH値を制御し、ゲル化速度を最適化する、の2つが有効であることを見出した。ここが当プロセスの大きな特徴である。

図1に、新ゾルゲルプロセスのフローを示す。まずエチルシリケートに塩酸を加えて加水分解を行なう。次に約100~400Å程度のシリカ微粉末を添加しアンモニア水を加えてPH4~6程度に保ちゾルを形成する。微粉末の量はシリカ比で、エチルシリケートとほぼ1:1である。ゾル状態からゲルには常温で数時間で遷移する。このゲルを約60°Cで数十時間かもししくはやや長い時間かけて多孔質状のドライゲルを作る。この過程でほとんどの水分や他の含有物は空気中に飛散する。最後にドライゲルを高温(1200°C~1300°C)で焼結し、気泡と共に残留物を完全に除去し、純粋でかつインクルージョンや気泡のない完全な石英ガラスとする。

新プロセスで導入した前記2つの手段の具体的な作用について次のように推定している。即ちゲル化する際のPHの制御は、ゲルの骨格を形成する(Si-O-Si)の架橋反応を促進することでゲルの強度を高めることに寄与している。一方、シリカ微粉末は多孔質ゲルの細孔のサイズを大きくし細孔

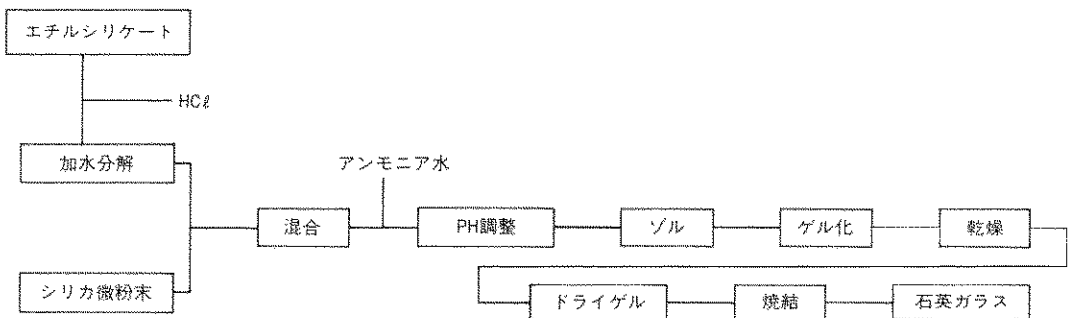


図1 新ゾルゲル法のプロセス

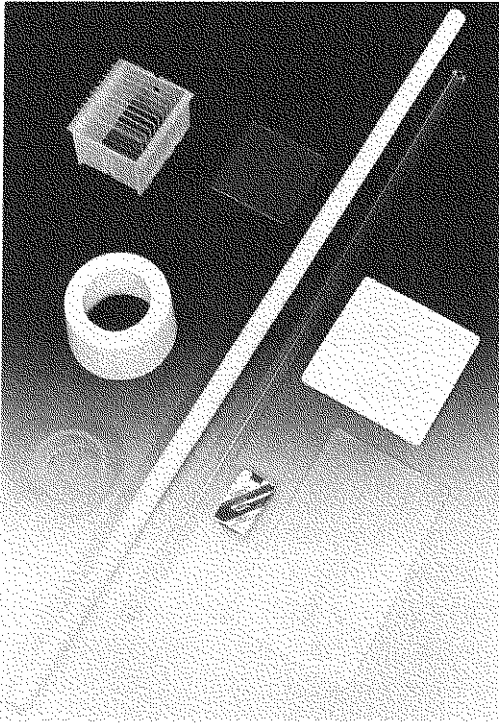


写真1 新ゾルゲルプロセスにより作成された石英ガラス。白色のドライゲルを焼結して透明な石英ガラスとする。

部での表面張力を下げひずみを少なくする働きをする。この2つの相乗効果としてかなり大きなサイズのゲルであってもクラックの発生を除去できていると考えられる。

3. ゾルゲルプロセスの応用

従来石英ガラスは衆知のように硅砂や水晶のような天然材料から作る天然石英と、四塩化硅素ガスを分解して得る合成石英があり、用途により使い分けられている。ゾルゲルプロセスにより得られる石英ガラスは、従来の石英に対し次のような特徴がある。

- ①プラスチック等の型による成型が可能
- ②液体原料のため蒸留法により高純度化可能
- ③省エネルギープロセスにより低コスト
- ④液体原料のため不純物のドーピング容易
- ⑤溶解工程がないため脈理がなく高均質

これらの特徴を生かして、次のような応用を考えている。又それらの実例を写真1に示す。

(1)石英マスク基板

現在、半導体生産用にマスク基板として多くの

石英が使われている。本プロセスは板状の高品質石英が直接成型で得られる。しかも不純物が非常に少なく、露光用に必要な遠紫外域での高透過率を確保できる。

(2)光ファイバ材料

本プロセスにより、光ファイバ用マザーロッドとファイバ用サポートチューブの2つを試作した。どちらもチューブの原形はゾルを回転プラスチックチューブ内でゲル化することにより得られる。マザーロッドの場合は、まず純粋シリカのゲル状のクラッドチューブを作り、その内側にコアとなるGeのアルコキシドを含有するエチルシリケートゾルを注入し再度ゲル化し、最後に焼結する。

(3)その他

その他成型性を利用して、シリコン単結晶引上げ用のルツボや、半導体製造に用いる炉芯管の形成が可能である。又高均質を生かしたレンズ等の光学材料、ドーピング技術を生かしたガラスフィルタ材にも応用できる。

4. おわりに

ゾルゲルプロセスは、ガラス製造の中では未だ未開拓分野であったが、本プロセスの実現により幾分か実用化に近づいたと考える。これからは従来の応用に加えて、ゾルゲル技術独自の新しいガラス材料や応用の開拓が要求されるだろう。

<文献>

- (1)M.Nogami et al., J.Non-Cryst.Solids, **37**, 191 (1980)
- (2)E.M.Robinobich et al., J.Non-Cryst.Solids, **47**, 435 (1982)
- (3) 特開昭60-131833

【筆者紹介】

昭和46年 東北大学電子工学科卒業、同年諏訪精工舎(現セイコーエプソン社)入社、半導体デバイス、プロセスの開発及び昭和55年から液晶ディスプレイ、薄膜デバイスの研究開発に従事。現在、研究開発部、部長。

