

ゾル-ゲル法によるコーティング膜の作製

大阪府立大学工学部 峠 登

Preparation of coating films by the sol-gel method

Noboru Tohge

Department of Applied Chemistry,
University of Osaka Prefecture

1. はじめに

ガラス、金属、プラスチックなどへの無機薄膜のコーティングは、それぞれの材料が持つ本来の特性を生かしながら、さらに表面の電氣的、光学的、機械的、あるいは化学的特性を制御するための有効な方法である。無機コーティング膜の作製法としては、熱蒸着法、スパッタ法、CVD法(化学気相析出法)、あるいは、ゾル-ゲル法などが用いられる。中でも、金属アルコキシドを出発原料とするゾル-ゲル法は、大気圧中で行うことができ、大面積で複雑な形状のものにも適用できることから、最も実用的な方法の一つとして大きな関心を集めている。

ここでは、ゾル-ゲル法を応用したガラス基板の新しい微細加工法と、耐熱・耐候性の向上を目的とした銅板への酸化物薄膜のコーティングについて述べる。

2. ゾル-ゲル法によるガラス基板の微細加工

光メモリーは、現在の磁気メモリーに代わる、より高密度の記録媒体として期待されている。光メモリー基板用材料としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、エポキシ、ガラスなどが検討されているが、それらの中で、ガラスは最も信頼性の高い材料として有望視されている¹⁾。しかし、ガラス基板の問題点

は、ブリグリーブを形成することが困難で量産性に欠けることである。我々は、ゾル-ゲル法によるガラスの作製においては系の粘度がかなり広い範囲で変化することに着目して、ゲル膜の段階でスタンパーを用いてパターンニングを行い、これを熱処理することによってガラス基板上に微細パターンを形成させるプロセスを開発した²⁻⁵⁾。

2.1 微細加工プロセス

Fig.1に、新しく開発されたゾル-ゲル法によるガラス基板の微細加工プロセスを示す^{2,4,5)}。まず、適当な有機高分子を含むゲル膜を、スピコーティングあるいはディッピング法によりガラス基板上に形成する(a)、次にゲル膜にスタンパーを用いてパターンニングを行う(b)、スタンパーを離型後、熱処理によって添加有機高分子の除去、およびガラス膜のち密化を行う(c)、以上のプロセスにより、ガラス基板上にサブミクロンオーダーの微細パターンが形成される(d)、この方法で重要な点は、適当な有機高分子を添加することによって、生成するゲル膜を柔軟にしていることである。金属アルコキシドのみから成るゲル膜では、硬化速度が速すぎ、スタンパーによってパターンを残すことはできない。

2.2 有機物の添加効果

柔軟なゲル膜を得るための添加物として検討を行った有機物の例と、パターンニングの結果を

Table 1 にまとめて示す³⁾。ポリビニルアルコール (PVA) と酢酸セルロースは、アルコールに対する溶解度が低すぎ、ハイドロプロピルセルロース (HPC) とホルムアミドは、ゲル膜の柔軟化にはほとんど効果がない。また、硝酸セルロースではパターンを残すことは可能であるが、熱処理過程での分解が急激であるために、得られるガラス膜の光学特性がよくなかった。これらに対して、適当な粘度とアルコールに十分な溶解度を有する、ポリエチレングリコール (PEG) や、ポリテトラメチレングリコール (Terathane[®]) のようなポリエーテル類の場合は、パターンニングが可能で、光学

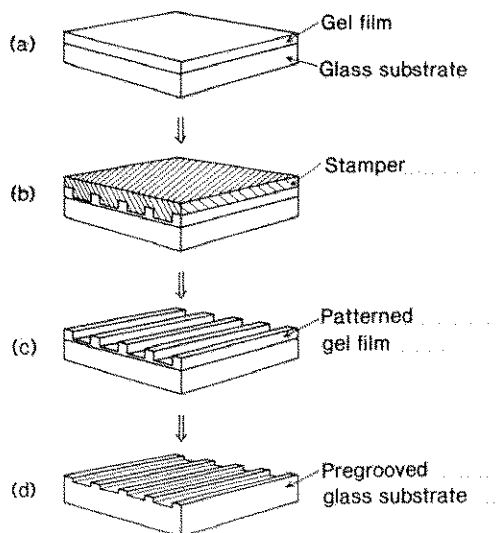


Fig. 1 ゾル-ゲル法によるガラス基板の微細加工プロセス

特性も良好であった。以下は、すべて分子量 600 の PEG (PEG 600) を使用した結果である。

PEG の添加によるゲル膜の柔軟化の効果を直接測定することは困難であるが、ゾルのゲル化過程からその効果を推定することができる。Fig. 2 は、16.5 TiO₂・83.5 SiO₂ ゾルについて、粘度の時間変化に対する PEG 添加の影響を示したものである⁹⁾。まず、PEG を含むゾルの粘度は、含まないものに比べて高くなる。これは、PEG の粘性に起因する。しかし、時間の経過に伴う粘度の上昇は

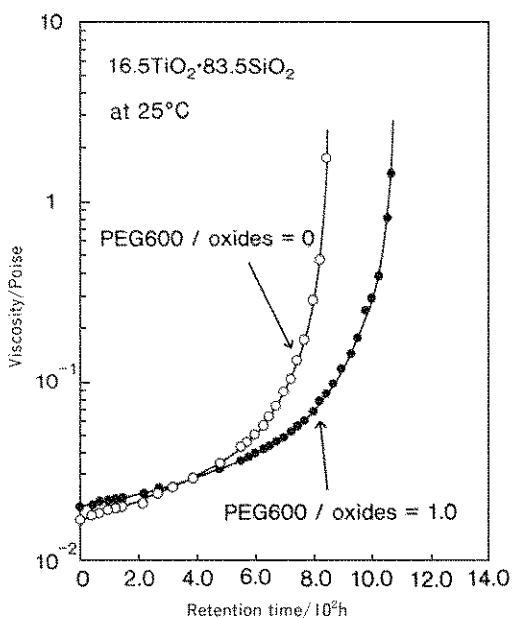


Fig. 2 16.5 TiO₂・83.5 SiO₂ ゾルにおける粘度の時間変化に対する PEG 添加の影響

Table 1 添加有機物の例とパターンニング特性

Organic additives	Formula	Patterning	Remarks
Polyvinyl alcohol (PVA)	$\text{-(CH}_2\text{CH(OH))}_n$	×	Low solubility in alcohol
Cellulose acetate	$\text{-(C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{(OCOCH}_3\text{))}_n$	×	
Cellulose nitrate	$\text{-(C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{(NO}_2\text{))}_n$	△	Poor optical property
Hydroxypropyl cellulose (HPC)	$\text{-(C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{(C}_3\text{H}_6\text{OH))}_n$	×	Hard gel film
Polyethylene glycol (PEG)	$\text{HO-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$	○	Good optical property
Polytetramethylene glycol (Terathane [®])	$\text{HO-(C}_4\text{H}_8\text{O)}_n\text{-H}$	○	
Formamide	HCONH_2	×	Hard gel film

× : Failure, △ : Fair, ○ : Excellent

PEGの添加によって緩やかになり、ゲル化時間も長くなる。これらの結果は、PEGの添加によってゲル膜の硬化速度が緩やかになり、パターンニングが可能になることを示している。

添加されたPEGは、ゲル膜を200~300°Cで熱処理することによって完全に除去することができる。この際、膜は収縮し、その収縮率はPEGの添加量とともに増加する²⁾。一方、PEGの添加量が少ないとパターンニングが困難となる。従って、両者の兼ね合いで添加量が決まり、ゾル中の酸化物に対して重量比で同程度が適当である。

2.3 ガラス基板の特性

Fig.3に、本プロセスによってガラス基板上に形成された微細パターンのSEM写真を示す。形成されたパターンの山および谷の幅はそれぞれ0.4 μmと0.9 μm、またピッチは1.6 μmで、用いたスタンプの正確なネガパターンとなっている。このことは、ガラス膜の膜厚方向の収縮はほ

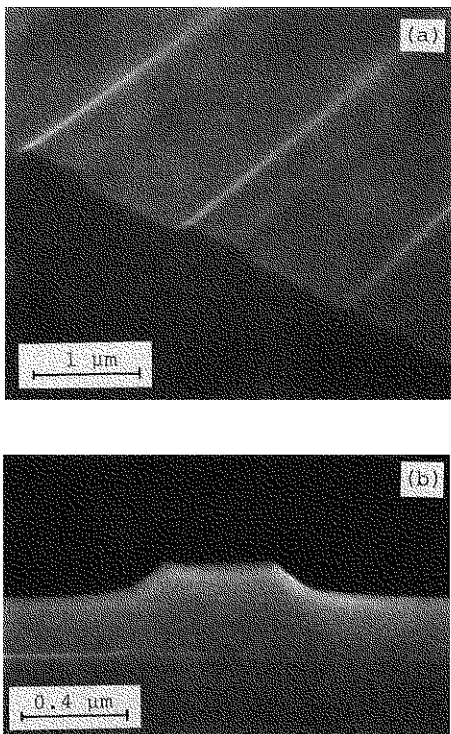


Fig. 3 (a) ガラス基板上に形成されたブリグループのSEM写真；(b) ブリグループの断面SEM写真。

んど問題にならないことを示している。一方、山の高さは約1000 Åで、スタンプよりも低くなっているが、膜の収縮率を考慮することによって制御することができる。

この方法では、基板ガラスの組成とは無関係に、SiO₂単成分ガラス膜、あるいはSiO₂-B₂O₃、SiO₂-TiO₂二成分系ガラス膜など、任意の組成のガラス膜を形成することができる。特にSiO₂-TiO₂系では、TiO₂の添加量によってガラス膜の屈折率を基板の屈折率と一致させることができると同時に、ガラス基板の耐候性を大きく向上させることができることを見いだされている^{7,8)}。例えば、未コートソーダ石灰ガラス基板、これにSiO₂膜をコーティングしたもの、および9 TiO₂・91 SiO₂膜をコーティングしたものの三種類について、70°C、相対湿度90%の条件下で4日間耐候試験を行った結果、未コートのガラス基板の表面は粗くなり、繊維状の析出物がみられた。また、SiO₂膜をコートした基板でも、量は少ないが球状の析出物が認められた。これらの析出物がNa₂CO₃であることは、XMAにより確認されている。これに対して、9 TiO₂・91 SiO₂膜をコートした基板では、全く変化が見られなかった⁷⁾。従って、本方法は、ガラス膜の組成を適当に選択することによって、微細加工と同時にガラス基板の耐候性を向上させるといふ大きな特長を有する。

3. 金属基板への酸化物薄膜コーティング

鋼板の耐食性、耐候性、あるいは耐熱性に対する要求は、使用環境の多様化に伴ってますます高まりつつある。このような特性を向上させる方法の一つは、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、あるいはSiO₂など、化学的、および熱的に安定な酸化物薄膜をコーティングすることである。ここでは、ステンレス鋼板に対するZrO₂耐熱性薄膜およびSiO₂耐候性薄膜のコーティングについて述べる。

3.1 ZrO₂薄膜のコーティング

ZrO₂薄膜の形成においては、出発原料の安定性は最も重要な因子の一つである⁹⁾。Zrのアルコキシドは、AlやTiなどのアルコキシドと同様に非常に加水分解されやすく、これを用いて均質な薄膜を形成するには、コーティング雰囲気を制御す

るか¹⁰⁾、または適当なキレート化剤で部分的に安定化することが必要である¹¹⁾、これに対して、オクチル酸ジルコニウムやジルコニウムアセチルアセトナートなどの有機金属化合物は通常の雰囲気中で安定である⁹⁾。ただしこの場合は、コーティング溶液中では加水分解・縮重合が起らず、金属-酸素-金属結合が形成されないため、厳密には塗膜熱分解法である。

Fig. 4は、オクチル酸ジルコニウムを原料として得られた薄膜を、400°Cで焼成した場合のFT-IRスペクトルの時間変化を示す⁹⁾。コーティングしたままの薄膜には、Zr-O-C結合による吸収(1560, 1450 cm⁻¹)とC-H結合による吸収(2900 cm⁻¹)が見られるが、これらの有機物による吸収は5分後には完全に消失する。これに対して、Zr-O-Zr結合による吸収(710 cm⁻¹)は時間とともに成長してくる。このZr-O-Zr結合の発達過程を、種々の温度で比較した結果をFig.5に示す。450°Cで15分間熱処理した時の吸収強度を1.0とすると、450°Cでは約2分間で、また400°Cでは約5分間で同程度になる。一方350°Cや300°Cでは、

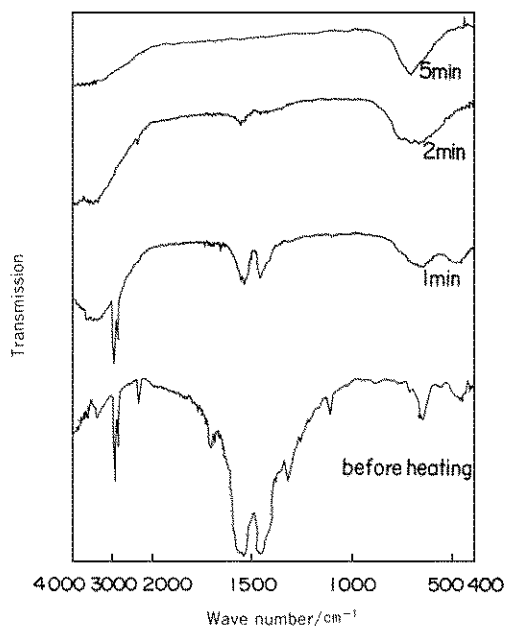


Fig. 4 オクチル酸ジルコニウムから得られたZrO₂薄膜を400°Cで熱処理した場合のFT-IRスペクトルの時間変化

より長時間保持してもそれぞれ0.8および0.6付近で飽和する傾向がみられ、ZrO₂膜における構造の発達が不十分であることを示している。

Fig.6に、オクチル酸ジルコニウムを用いてコーティングを行い、400°Cで5分間熱処理したステンレス鋼板について、空气中、800°Cで保持した場合

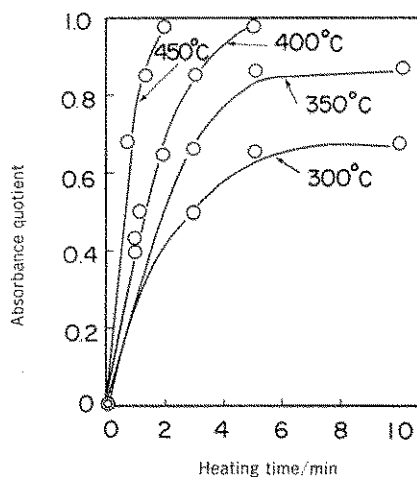


Fig. 5 種々の処理温度における、Zr-O-Zr結合によるIR吸収(710 cm⁻¹)の時間的变化；450°Cで15分間熱処理した薄膜でのピーク強度を1.0とする。

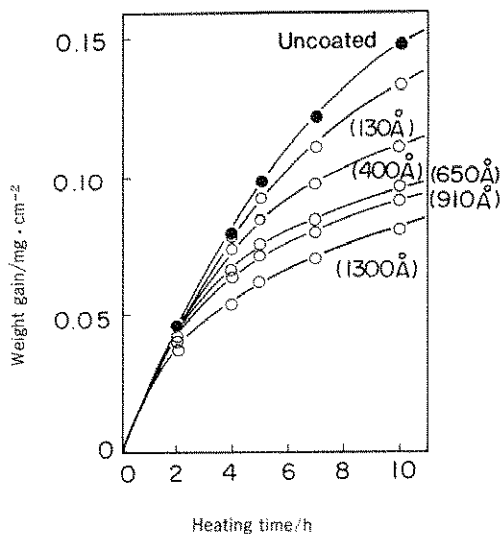


Fig. 6 厚みの異なるZrO₂膜をコーティングしたステンレス鋼板を、空气中、800°Cに保持した場合の重量増加と保持時間との関係。

合の重量増加の時間変化を示す⁹⁾、いずれの膜厚の場合も保持時間が長くなると酸化によって重量は増加するが、被膜の厚みが増加するにつれてその割合は減少する。膜厚 1300 Å では、10 時間後の重量増加は未コート鋼板の約 1/2 で、ZrO₂ 薄膜のコーティングがステンレス鋼板の耐酸化性の向上に効果的であることを示している。また、適当な厚みの ZrO₂ 薄膜をコーティングすると干渉色が現れ、耐熱性の向上と同時に意匠性を付与することができる。

さらに最近、オクチル酸ジルコニウムを出発原料とするコーティング溶液にフルオロアルキルトリメチルシラン (FAS) を添加すると、ZrO₂ 膜中にフッ素が導入され、コーティング膜の撥水性が向上することを見いだした¹²⁾。

Fig.7 は、フッ素を含む ZrO₂ 膜をコーティングしたステンレス基板について、水に対する接触角をコーティング溶液中の FAS とオクチル酸ジルコニウムとのモル比に対して示したものである。パラメータは、用いた FAS 中の F と Si の比 (F/Si) である。F/Si=13 および 17 では、FAS の添加量とともに接触角は大きくなり、105° 程度で飽

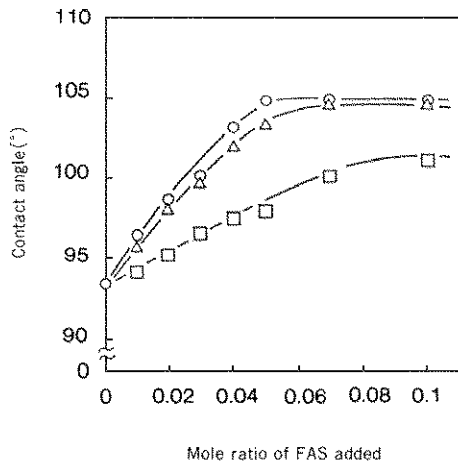


Fig. 7 フッ素を含む ZrO₂ 膜をコーティングしたステンレス基板の水に対する接触角と、コーティング溶液中のフルオロアルキルトリメチルシラン (FAS) の添加量との関係。

- : CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, F/Si=17
- △— : CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, F/Si=13
- : CF₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, F/Si=3

和する傾向がみられる。この値はテフロンの水に対する接触角 (107°) に近い値である。実際、これらのフッ素を含む ZrO₂ 膜コーティングしたステンレス基板は良好な撥水性を示した。

3.2 SiO₂ 膜コーティング

鋼板に酸化物薄膜をコーティングした後に曲げや絞りなどの加工を行うと、薄膜が非常に薄い場合を除いてクラックが発生し、コーティングの効果が低下する。この問題を解決する一つの方法は、薄膜の構造を柔軟にすることである。このような立場から、SiO₂ 薄膜形成の際に、一般に用いられるテトラエトキシシラン (TEOS) と同時に、エトキシ基の一部をメチル基で置換したメチルトリエトキシシラン (MTES) を用いた¹³⁾。SiO₂ 膜中にメチル基を導入することにより、三次元構造の発達が部分的に抑制され、構造が柔軟となることが期待される。

Fig.8 は、種々の割合の TEOS と MTES を用いてステンレス鋼板上に形成した SiO₂ 薄膜について、一軸方向の伸びを与えてから、スコッチテープによる剥離試験を行った後も残存している SiO₂ 薄膜の面積割合と伸びとの関係を示す。TEOS のみから得られる膜では 2% 程度の伸びでも全面的に剥離するのに対して、MTES を原料とする膜では、5% までの伸びに対しては全く剥離せず、それ以上の伸びでは剥離ははじめるが、15% の伸びでもいくらか残存する。また、両方の

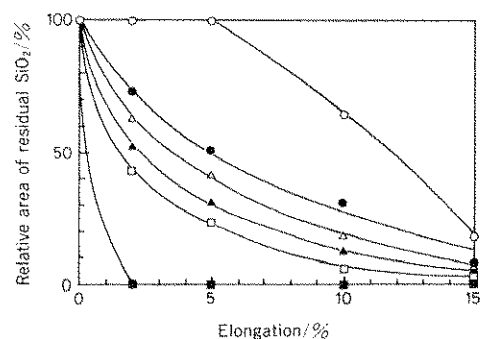


Fig. 8 種々の出発原料からステンレス鋼板上に形成された SiO₂ 薄膜の残存面積率と伸びとの関係

- : CH₃Si(OC₂H₅)₃ (MTES),
- : Si(OC₂H₅)₄ (TEOS),
- : MTES : TEOS = 4 : 1, △ : 3 : 2,
- ▲ : 2 : 2 : 3, □ : 1 : 4.

膜ではクラックの形状に差異が認められた。TEOSとMTESを混合した場合は、MTESの割合が多くなるほど、残存率が増加する傾向がみられる。MTESから得られた薄膜中には熱処理(400°C)後もメチル基が残存していることが、IR測定により確認されている¹³⁾。

4. おわりに

ゾル-ゲル法によるコーティング薄膜の作製の例として、ガラス基板の微細加工と、銅板への耐熱・耐候性コーティングについて紹介した。ゾル-ゲル法による微細加工プロセスを用いると、光メモリー基板用のブリグリーブの形成だけでなく、グレーティングなどの光学素子の作製も可能である。また、ゾル-ゲル法は、上に示したように、各種基板の表面改質技術の一つとして有望である。今回のガラスや金属のみならず、プラスチックなどへも適用でき、さらに、コーティング膜の組成も酸化物に限らず、有機物との複合化など、今後さらに多様化できるものと期待される。

参考文献

- 1) 今村修武, ニッケイ・ニュー・マテリアルズ, 創刊前号, (1985) 47.
- 2) N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, Y. Matsuno, S. Katayama and Y. Ikeda, J. Non-Cryst. Solids, **100** (1988) 501.
- 3) N. Tohge, T. Minami, A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama and Y. Ikeda, J. Ceram. Soc. Jpn., **96** (1988) 1127.
- 4) 峠 登, 南 努, 光技術コンタクト, **26**(1988) 355.
- 5) 峠 登, New Glass, No. 8 (1988) 11.
- 6) N. Tohge, T. Minami, A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama and T. Tsuno, 第6回日韓セラミックスセミナー (1989).
- 7) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama and T. Tsuno, J. Mater. Sci. Lett., **8** (1989) 902.
- 8) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, Submitted to J. Am. Ceram. Soc.
- 9) K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1465.
- 10) 峠 登, 松田厚範, 南 努, 日化誌, (1987) 1952.
- 11) H. Uchihashi, N. Tohge and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., **97** (1989) 396.
- 12) K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami, 5th Sol-Gel Workshop (Rio de Janeiro, 1989), D3-6.
- 13) 村上メグミ, 和泉圭二, 出口武典, 森田有彦, 峠 登, 南 努, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989) 91.

【筆者紹介】



峠 登 (とうげ のぼる)
昭和46年大阪府立大学工学部応用化学科卒業,
昭和49年大阪府立大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程終了, 同年大阪府立大学工学部応用化学科助手,
昭和57年~58年米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校博士研究員,
昭和61年大阪府立大学工学部応用化学科講師,
平成元年同学科助教授現在に至る。工学博士

Abstract

The preparation of coating films is one of the most promising applications of the sol-gel method starting from metal alkoxides. The fine-patterning process and the coating of oxide films on steel sheets are described. The newly-

developed fine-patterning process is applicable to the formation of not only pregrooves of optical memory disks but other optical devices such as gratings. The coating of ZrO_2 and SiO_2 films on stainless steel sheets is very effective to improve heat- and weather-resistances. Further-

more, the incorporation of fluorine to ZrO_2 films gives water-repellent character to the resultant films and the incorporation of methyl group to SiO_2 films improves the extensibility of the films coated on the steel sheets.