

# 溶液からのシリカ膜作製法について

日本板硝子株式会社顧問 新木 信夫

従来シリカ (SiO<sub>2</sub>) は溶融法、CVD法、真空蒸着法、スパッター法、Dipping法 (有機金属化合物を塗布して熱分解する法)、金属シリコンの酸化等によって作られてきた。又ゾルゲル法による研究もある。いずれも装置、エネルギー等に相当の費用を必要としている。

今回説明する方法はLPD (Liquid Phase Deposition) と呼んでいる溶液中でのシリカ膜の作製方法であり、従来の方法にくらべ簡単な装置で室温付近でいかなる形状の表面にもシリカ膜をつけることができる特徴がある。

## 1. 方法

ケイ弗化水素酸 (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) の水溶液にシリカ粉

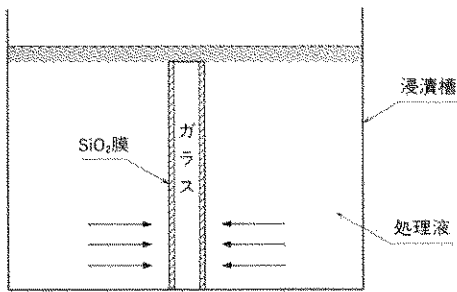
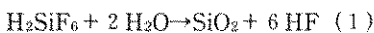


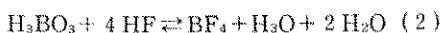
図1 LPD法の概要

末 (例えばシリカゲル) を飽和に達するまで溶解し、ホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) を添加した後基板を浸漬する。(図1)

シリカを飽和したケイ弗化水素酸水溶液中では



なる平衡状態にあるがこれにホウ酸が加えられると



なる反応によりHFが消費され(1)式が右方向へ動いてSiO<sub>2</sub>の析出にいたると考えている。

従ってホウ酸の添加速度を大きくすればシリカ膜の生成が速くなる。又(1)式は高温程右へ動くのでこれまたシリカ膜の生成が速くなる。いろいろな意味で適当な析出速度は250~500Å/Hである。

生成した膜はそのまま (as deposit) でも使用できるが適当な温度で焼成することにより、更に性質を良化することもできる。

## 2. 膜の性質

### 2-1 外観

全く透明で平滑な表面となっている。

### 2-2 緻密性

緻密性の評価には種々の方法があるが図2に示したのは薬液による侵蝕速度(エッチングレート)

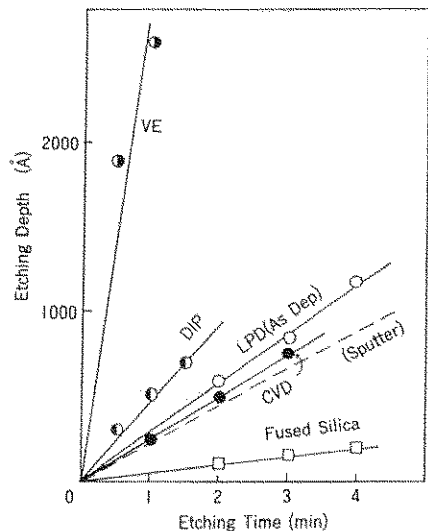


図2 薬液による侵蝕速度の比較

を他のシリカ膜作製法と比較したものである。図にみられるように本法による膜は未焼成時でもCVD法膜に近い緻密性をもっており、500°C焼成ではスパッター法膜をしのいで石英ガラスに近くなる。

表1 各種シリカ膜の屈折率

type	R.I.
CVD (400°C)	1.43~1.46
Plasma CVD (300°C)	>1.46
Reactive Sputtering (600°C)	1.46
Rf Sputtering (450°C)	1.465~1.483
EB Evaporation (400°C)	1.464~1.476
Thermal (1000°C)	1.462
Dipping (800°C)	1.435
LPD (35°C)	1.43~1.44

### 2-3 屈折率

表1に他の作製法の膜と比較して示した。未焼成でCVD法と同程度、焼成すると石英ガラスに近づくことが判る。

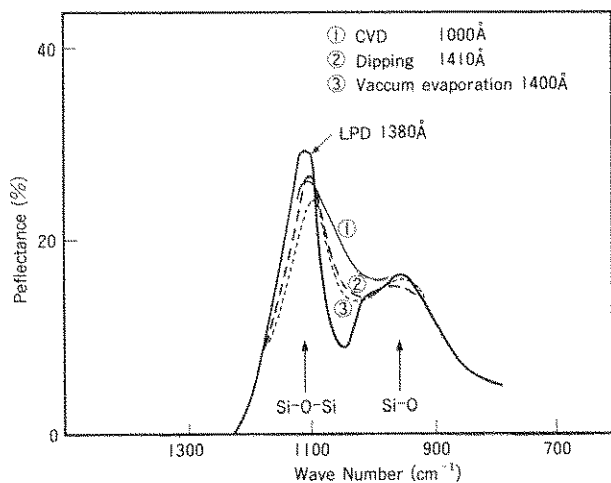


図3 SiO<sub>2</sub> コートガラスのIRRS

### 2-4 赤外反射スペクトル

図3に示したように他の作製法に較べてSi-O-Siの結合が多く石英ガラスの構造に近いのではないか。

表2 Na溶出テスト結果

試料	Na溶出量(μg/cm²)
ソーダ石灰ガラス	1.71
Dip SiO <sub>2</sub> (1200Å)	0.42
Sputter SiO <sub>2</sub> (200Å)	0.012
CVD SiO <sub>2</sub> (800Å)	0.012
LPD SiO <sub>2</sub> (500Å) 未焼成	0.01
LPD SiO <sub>2</sub> (500Å) 450°C 30分焼成	<0.01

### 2-5 化学的耐久性

一定の大きさの試料を沸騰水中に24時間浸した後、水中のNa濃度を炎光分析で定量した結果を表2に示した。本法によりソーダ石灰ガラスの表面からのソーダ溶出を押さえることができることが判る。

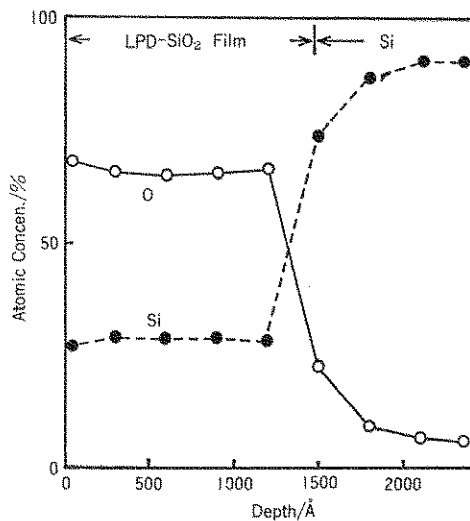


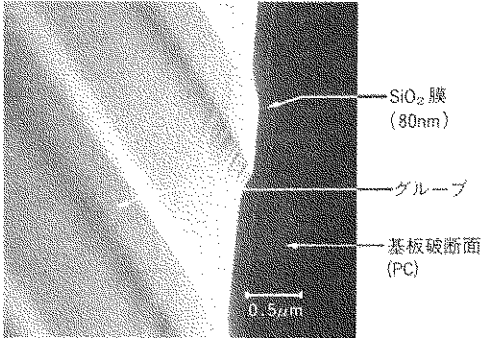
図4 LPD-シリカ膜の界面付近の原子分布

### 2-6 界面の状態

金属シリコン上に本法により付着させたシリカ膜の界面付近の原子分布をESCAによってしらべた結果を図4にしめた。

### 2-7 形状追随性

溝付のポリカーボネート板に本法により付着させたシリカ膜の断面の電顕写真は図5のように溝形状をよく追随している。



### 3. 不明な点

反応式から考えてシリカが析出してくるのは当然であるが、何故きれいなアモーフラスな膜になるのか、何故これだけの緻密さがえられるのか等不明な点が多い。



### 〔著者紹介〕

新木 信夫 (あらかきのぶお)

日本板硝子KK顧問

昭和2年生まれ

昭和25年 東京大学理学部地質学  
科卒業

26年 日本板硝子KK入社

39年 工学博士 (京都大学)

53年 中央研究所長

55年 取締役

59年 常務取締役

61年 顧問

59年～62年 ICG Steering  
Committee委員