

ゾル-ゲル法による ホウケイ酸ガラス薄膜の作製とその応用

大阪府立大学工学部応用化学科

峠 登

1. はじめに

近年、金属アルコキシドを出発原料とするゾル-ゲル法が、ガラスの新しい作製プロセスとして大きな関心を集めている。ゾル-ゲル法の特徴は、アルコキシドの加水分解・縮重合反応によって、室温付近でガラス骨格の大部分が形成されることである。これらの反応に対しては、アルコキシドの種類や出発溶液中の濃度、加水分解のために加える水のpHや量、あるいは反応温度などの因子が影響を及ぼし、生成するゲルの性質、ひいては最終的に得られるガラスの性質を支配する。このように、融液中での反応に比べて低温で比較的制御しやすい因子を多く含んでいることが、ゾル-ゲル法によるガラス作製の魅力である。しかし一方で、この制御因子の数の多さと、作製するガラスの形状（バルク、ファイバー、薄膜）によって主として制御すべき因子が異なる点がこの方法の問題点でもある。

ここでは、ホウケイ酸ガラス薄膜を取り上げ、ゾル-ゲル法によってガラス薄膜を作製する際に、コーティング雰囲気や膜質に対して支配的な影響を及ぼす場合があることを示す。^{1,2)} さらに、このようなホウケイ酸ガラス薄膜の応用例として、有機高分子を含むゲル膜を用いた微細加工法について紹介する。³⁾

2. 透明ホウケイ酸ガラス薄膜の作製

アルカリを含まない無アルカリのホウケイ酸ガラス膜は、集積回路などの製造においてパッシベーション膜として利用されている。このような膜に対してもゾル-ゲル法は有望な作製技術のひとつと考えられる。そこで、アルコキシドを出発原料としてホウケイ酸ガラス薄膜の作製を試みた。

しかし、実際には、薄膜は白濁しやすく、均質で透明なものを得ることは困難であった。この原因は、バルク状のホウケイ酸ガラスはゾル-ゲル法ですでに作製されていたことから、コーティング雰囲気中の水分にあるのではないかと推察のもとに、膜質に対するコーティング雰囲気中の湿度の影響を検討した。

図1は、ガラス基板（コーニング7059）に相対湿度（RH）の異なる雰囲気中でコーティングし、600℃で10分間熱処理を行った $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ （モル％）ガラス膜の光透過スペクトルを示す。コーティング溶液は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をあらかじめ部分的に加水分解しておき、これに $\text{B}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ を加えて調製したものである。¹⁾ RHが低い場合は膜の透過率は高いが、湿度が高くなるにつれて透過率が減少することがわかる。図2には、400nmにおける透過率とコーティング雰囲気中のRHとの関係を示す。パラメータ r は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を部分的に

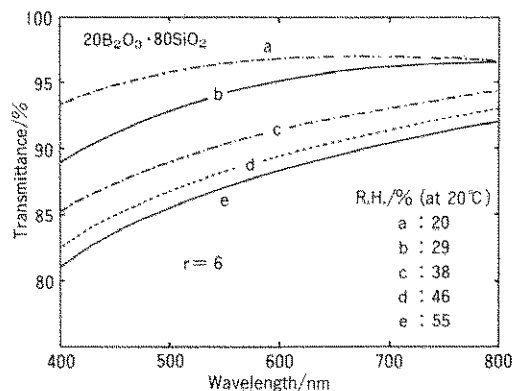


図1 相対湿度の異なる雰囲気中でコーティングされた $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ ガラス薄膜の光透過スペクトル

加水分解するために加えた水の、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に対する割合である。透過率はいずれの r でもRHが20%以下では95%近い値であるが、RHの増加とともに減少する。 $r=2$ の場合、透過率が大きく減少し始める湿度は他の場合よりもやや高湿度側であるが、一旦減少し始めるとその減少量は他の場合よりも大きい。このように r によって影響の受け方に多少の差が認められるものの、膜質がコーティング雰囲気湿度によって大きく支配されているといえる。相対湿度が高くなったときに透過率が減少する原因は、X線解析の結果から、 H_3BO_3 の析出によるものであることが明らかとなった。すなわち、コーティングしたゲル膜から溶媒が完全に蒸発する以前に水分の攻撃を受けると、加水分解速度の速いホウ素のアルコキシドが H_3BO_3 として析出してしまうために膜質が悪くなるものと考えられる。以上の結果は、加水分解されやすいアルコキシドを出発原料として使用する場合は、コーティング雰囲気の制御が非常に重要であることを示している。このことは同時に、雰囲気を制御することにより、より多成分のガラス薄膜をゾル-ゲル法で作製できる可能性のあることを意味している。実際、雰囲気を制御することにより、純粋な ZrO_2 薄膜及び、 ZrO_2 を高濃度に含む ZrO_2 - SiO_2 系ガラス薄膜を作製することができた。^{4,5)}

3. 有機高分子を含むゲル膜を用いた微細加工

ゲルの性質は、アルコキシドの加水分解・縮重合反応の制御以外に、適当な有機高分子をゾルに

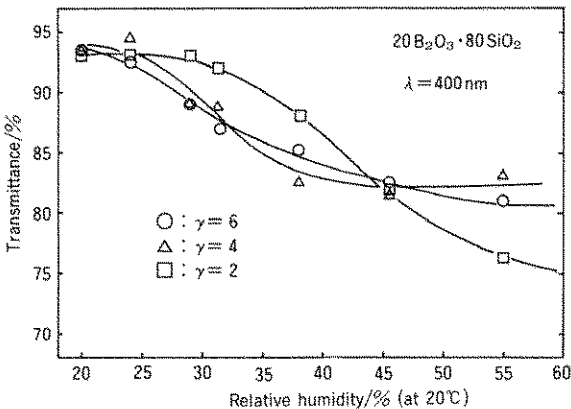


図2 波長400nmにおける光透過率とコーティング雰囲気の相対湿度との関係； $r = \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

添加することによっても大きく変化させることができる。このような点に着目し、ガラス基板上にサブミクロンオーダーの微細パターンを形成することのできる新しい微細加工プロセスを開発した。

図3は、プロセスの概略図である。まず、適当な有機高分子を含む $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ ゲル膜をガラス基板上に生成させる(a)。次に、ゲル膜が柔軟な間に金型でパターンニングを行う(b)。金型を離型後、添加有機高分子の分解と膜のち密化のために熱処理を行うと(c)、表面に微細パターンを有するガラス基板が得られる(d)。上記のプロセスにおいて、有機高分子を添加しない場合は、ゲルの硬化速度が速すぎてパターンを残すことはできない。添加有機高分子としては、(1)アルコールに対して溶解性があり、(2)それ自身が適当な粘度を有し、そして(3)熱処理によって完全に分解する、ポリエチレングリコール(PEG)のようなポリエーテル類が適当であることを見出した。

添加する有機高分子の量は、ゲル膜の加工性と得られるパターンの形状に深く関係する。添加量が多いほど作業性が向上し、パターンを残しやすくなる。しかし一方で、添加量が多くなると熱処理中での膜の収縮が大きくなり、それとともにパ

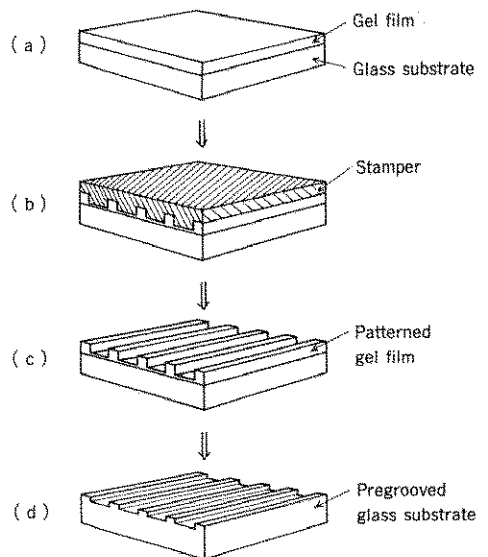


図3 ゾル-ゲル法による微細加工プロセス

ターンの形状が鈍ってくる。図4に、熱処理過程での膜の収縮とPEGの添加量との関係を示す。PEGを含む膜では100-300°Cの温度領域でPEGの分解による顕著な収縮がみられる。PEGを含まない $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ ゲル膜では、500°Cまでの熱処理による収縮は30%程度であるのに対して、PEG/酸化物比が2.0のものでは70%にも達する。この点は、本プロセスを適用する場合に考慮すべき点の一つである。

図5に、これまでに述べたプロセスで作製したガラス基板表面のSEM写真を示す。パターンは、溝幅 $1.2\mu\text{m}$ 、深さ約500Å、ピッチ $2.0\mu\text{m}$ で、実際の光メモリー用ディスク基板に近いものである。溝幅、ピッチともに金型のもと完全に一致しており、膜厚方向の収縮のみで、きわめて正確にパターンが転写されていることを示している。ここで示したパターンはPEG/酸化物比が1.0で得られたものであり、ガラス膜の光学的性質は無添加のものとはほとんど差がなかった。

4. おわりに

ゾルーゲル法において、アルコキシドの加水分解・縮重合過程を制御することにより、融液急冷法では困難な、より多様なガラス膜の作製が可能である。さらに、ゲルへの適当な有機物の添加は、組成の多様性のみならず、形状の多様性も増すことができる。特に、ゾルーゲル法を応用したガラス基板の微細加工法は、ディスク基板のプリグループの作製だけでなく、サブミクロンオーダーの微細パターンを必要とする光学素子の作製にも

応用が期待される。

なお、ゾルーゲル法を応用した微細加工プロセスは、日本板硝子(株)筑波研究所との共同研究により、開発されたものである。

*筆者紹介は、本誌前号に記載済

【参考文献】

- 1) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., **70**, C13 (1987) .
- 2) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami, Yogyo-Kyokai-Shi, **95**, 182 (1987) .
- 3) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami, Y. Matsuo, S. Katayama and Y. Ikeda, Proc. 4th Int. Workshop on Glasses from Gels (1987)
- 4) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami, Chem. Express, **2**, 141 (1987) .
- 5) 峠 登、松田厚範、南 努 日化誌、1952 (1987)

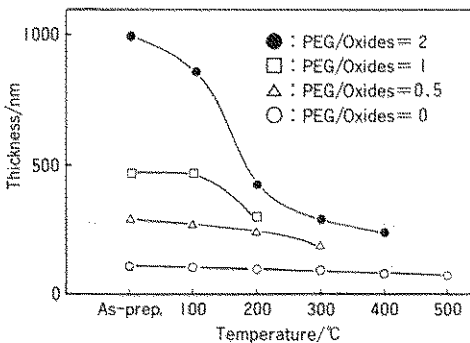


図4 PEGを含む $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{SiO}_2$ ゲル膜における熱処理による膜厚の変化

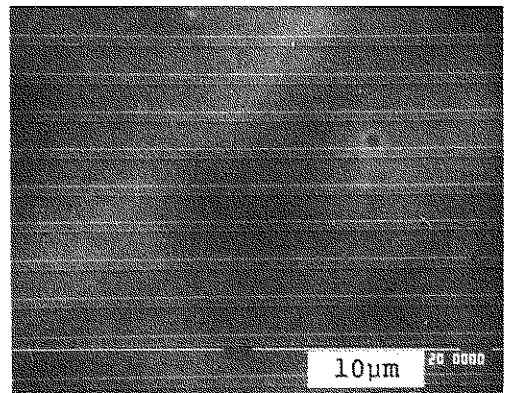


図5 形成されたプリグループのSEM写真