ゾルゲルコーティング技術

セントラル硝子(株)　硝子研究所

濱口　滋生

Sol-gel coating technology

Shigeo Hamaguchi

Glass Research Center, Central Glass Co., Ltd.

1．はじめに

ゾル-ゲル法はゾル溶液を加熱して酸化物を得る方法であり，バルク，薄膜，ファイバーが簡便に作製できる。そのため，ゾル-ゲル法を利用した材料開発や機能性薄膜の研究が活発に行われている。しかし，ゾル-ゲル膜を実用化するには材料開発だけでなく，欠陥のない均質な薄膜を安定的に作製するコーティング技術の開発が非常に重要である。本報では，ゾル-ゲルコーティング技術について各種成膜法の特徴をまとめ，特に異形状で大サイズな基板に対して有望な成膜法を報告するとともに，良質なゾル-ゲル膜を安定して作製するための成膜プロセス上の留意点を考える。特に，ゾル-ゲル法の利点とされている「容易に実験室で成膜できる（いわゆる，室温成膜）」が故に生じる問題点を考察し，良質なコーティング膜を安定して得るためのヒントを紹介したい。

〒515-0001　三重県松阪市大口町 1510
TEL　0598-66-0976
FAX　0598-53-3180
E-mail : shigeo. hamaguchi@cgco. co. jp

2．実験

テトラエトキシシラン〔$Si(OC_2H_5)_4$：TEOS〕とイソプロパノール（i-PrOH）の混合溶液に，H_2O/TEOS＝4（mol 比）となるように 0. 01 N 塩酸水溶液を加え，60℃ で 3 h 還流してゾル A を得た。また，メチルトリエトキシシラン〔$CH_3Si(OC_2H_5)_3$：MTES〕と i-PrOH の混合溶液に，H_2O/MTES＝3（mol 比）となるように酢酸水溶液（pH 3）を加え，60℃ で 3 h 還流してゾル B を得た。次に，ゾル A とゾル B と i-PrOH を混合し，50℃ で 3 h 撹拌してコーティング液を得た。コーティング液中の溶質濃度は 0. 15 mol/l，ゾル A とゾル B の混合比は，TEOS : MTES モル比で 1 : 6 とした。次に，25℃，58% RH の環境下で清浄なフロートガラス基板に成膜した。次いで，630℃，10 min の熱処理を行い，膜厚が約 100 nm の SiO_2 膜を得た。

3．結果

3-1　各種成膜法の特徴

表 1 にゾル-ゲル膜を作製するときの主な成

表1　ゾルーゲル成膜における各種成膜法の特徴

	ノズルフロー法	スプレー法	ディップ法	ロール法	スピン法
膜品質	×	△	○	○	○
大サイズ基板	○	○	△	○	△
曲面基板への成膜	○	○	×	×	△
コーティング液の収率	×	△	△	○	△

膜法と特徴を示す。

（1）ノズルフロー法はコーティング液を基板の上部からフローして成膜するため，比較的簡便な成膜方法である。図1にノズルフロー法の問題点を示す。上部からコーティング液を流すため，基板下部側の溶質濃度が高くなりやすく，上下での膜厚差が大きくなり，中央部の膜厚に対して上部では半分，下部では約2倍の膜厚になる。さらに，コーティング液によっては，フローによるムラに起因する縦歪みも発生する場合がある。

（2）スプレー法は，コーティング液をミスト状にして基板に成膜するため，大サイズや曲面基板に対しても成膜ができるなど，基板に制限がなく，装置の大型化がしやすいことが利点である。一方で，ミスト状になったゾルは，雰囲気湿度の影響を受けやすく，ゾルーゲル溶液では，加水分解反応の制御が難しいことが多く，良質な機能性薄膜が得にくい場合が多い。

（3）ディップ法は，コーティング液に浸漬した基板を引き上げて成膜する方法で，基板全面に均一な膜厚分布のコーティング膜を得られることが特徴であり，研究開発におけるラボ実験では，用いられることが多い。しかし，欠点として，①引き上げ速度が遅いため，大サイズ基板では成膜時間が長くなり，生産性の点で不利である。例えば，引き上げ速度：2 mm/sec，引き上げ方向の基板長さ：1,000 mm とすれば，約9 min 間の成膜時間を要する。②基板上端に基板を保持する部分が必要であり，この部分は，成膜できないため，余白部分になる。即ち，基板全面にコーティングできない。③片面のみを成膜をするには，非成膜面側にマスキングしてコーティングしないような工夫が必要，④曲面基板への片面成膜は事実上不可能など欠点，課題は多い。

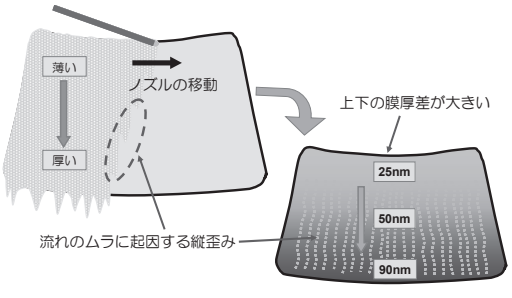


図1　ノズルフロー法の問題点

（4）ロール法は，ロール表面のコーティング液を基板に転写して成膜するため，片面成膜が可能で高い塗布効率と優れた生産性が得られる。しかし，大サイズ基板の場合，大型ロールは自重でたわみやすくロールと基板のギャップ調整が難しく成膜面内の膜厚のバラつきが出やすい。また，ロール上でコーティング液が蒸発して経過時間とともに溶質濃度が上昇するため，溶質濃度を一定に保つための溶媒補給が必要になり，生産管理が煩雑になりがちである。また，曲面基板には装置の構造上，成膜できない。

（5）図2にスピン法の概略図を示す。スピン法は，コーティング液を遠心力で基板全面に塗り広げて成膜する方法で，成膜時間が短く，生産性が高い。また，曲面基板への成膜が可能で，コーティング液は低粘度から高粘度まで使用することができ，成膜の自由度も高い。特に，基板が小径の円盤状であれば最適な成膜法と言える。しかし，異形状で大サイズな基板の場合には，成膜面内の膜厚の均一性が周辺コー

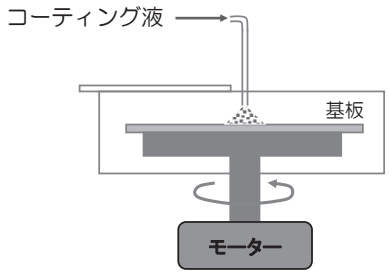
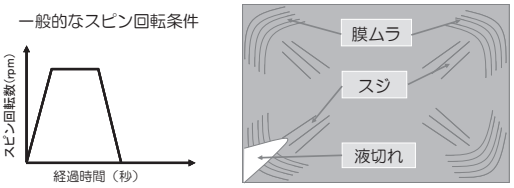


図2　スピンコート法



膜ムラ：　コーナー部分に溜まった液による膜厚のムラ
スジ　：　円形でないために液の軌跡が膜厚差として残った跡
液切れ：　液の塗れ広がりが悪いために未成膜部分ができる現象

図3　スピン成膜による欠陥

ナー部ほど悪くなる課題がある。ゾル–ゲル成膜における各種成膜法の特徴をまとめるとスピン法は膜品質が良く，曲面基板への成膜が可能で生産性および成膜自由度が高いことから，我々は，異形状で大サイズ基板でもスピン条件を最適化すれば，短時間に効率よく，良質なゾル–ゲル膜を作製できる可能性があると考えた。

3–2　スピン成膜

3–2–2　異形状で大サイズ基板へのスピン成膜

図3に一般的なスピン回転条件とスピン成膜による欠陥を示す。一般的なスピン回転条件で，異形状で大サイズ基板にスピン成膜すると，コーナー部分に溜まった液による膜厚の分布ムラが膜ムラになる。また，基板が円形でないためにコーティング液が基板外にスムーズに排出されず，コーティング液の軌跡が膜厚差として残った跡がスジになるケースもある。さらに，基板の縦と横の比が異なる矩形では，基板コーナー部へのコーティング液の塗り広がりが悪いために未成膜部分ができる液切れといった膜欠陥も発生しやすい。このように，異形状で大サイズ基板へのスピン成膜は難しい。

3–2–3　スピン成膜条件

図4にスピン成膜条件を示す。コーティング液を給液するときの給液条件や，スピン条件として，給液したコーティング液を遠心力で基板の外側に塗り広げるスピンアップ，基板上の余分なコーティング液を基板エッジから基板外へと振り切るスピンオフ，均質な膜にするレベリング，コーティング膜の溶媒の蒸発を促す乾燥条件などの条件がある。このため，大サイズ基板でもこれらの条件をコントロールすれば，良質なゾル–ゲル膜を作製できる。

3–2–4　最適化したスピン回転条件

図5に，最適化したスピン回転条件を示す。スピン回転条件を3段階（高速，低速，中速）に設定することで，異形状で大サイズな基板の全面に対して，均一な膜厚分布をもち，膜厚ム

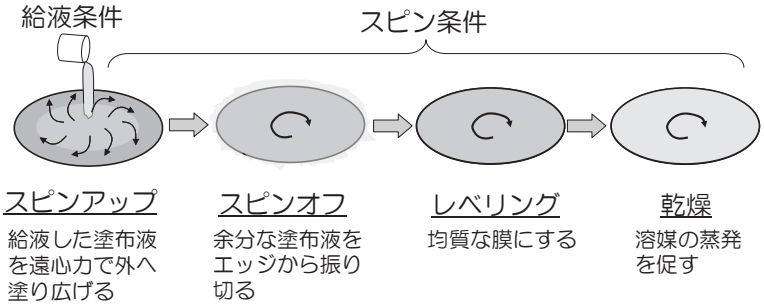


図4　スピン成膜条件

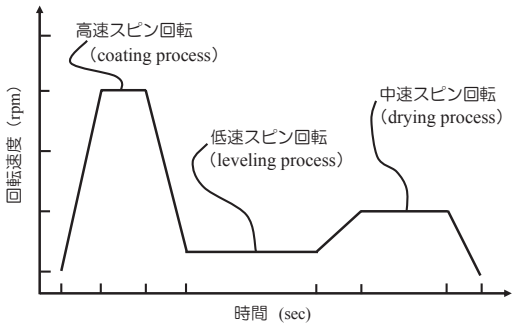


図5　スピン回転プログラム

ラがなく，液切れのない SiO_2 膜が短時間に効率よく成膜できた。これは，スピン回転条件の組み合わせに深く関係している。

まず，高速回転では，コーティング液がスピン力（遠心力）により一気に塗り広がる。スピン回転が遅い場合，塗布液が充分に広がらずに液切れや膜ムラになった。また，スピン回転が速すぎるとスジや中央部と端部の膜厚差が増大し，すり鉢状の膜厚分布になった。最適化した結果，スピンアップは75〜150 rpmが最適範囲であることが分かった。

次いで，一旦，低速回転とすることにより，コーティング膜が乾燥しはじめて流動性を失う前にコーティング液自体のもつ流動性によりレベリングが起こる。このとき，回転数が高いと，遠心力が強く，すり鉢状の膜厚分布になるため，回転速度を20〜30 rpmにして40〜60 sec間回転を保持させることで，コーティング液の流動によりレベリングが起こり，均質な膜になった。しかし，この段階では，まだ，wetゲル膜の状態であった。

最後に，回転数を中速域に上げることにより，コーティング膜の乾燥が促進されて成膜時間の短縮が可能となった。このとき，回転数が高いと乾燥時間は短縮したが，すり鉢状の膜厚分布になった。また，回転数が低すぎると乾燥促進の効果がなく，50 rpmで30 sec間程度スピン回転をすることで，均質な膜のまま乾燥を促進することができた。このように，異形状で大サイズ基板に対して均一な膜厚分布のゾル-ゲル膜を効率よく形成するには，スピン法のように成膜の自由度が高い方法を選定し，さらに，スピン回転条件を適宜組み合わせることが非常に重要である。

このようなスピン条件にすることで，異形状で大サイズ基板に対しても，膜ムラ，スジ，液切れがない優れた膜品質が得られ，さらに，膜厚が中心部100 nm，端部108 nmと均一な膜厚分布のゾル-ゲル膜を得ることができた。

4．成膜現場における問題点（成膜欠陥について）

ゾル-ゲル法はガラスやセラミックスの作製方法として安価で簡便な方法とされている。しかし，実際にゾル-ゲル膜を作製する成膜現場では，様々な外観上の成膜欠陥が発生しており，外観品質に優れるゾル-ゲル膜を安定して得ることは非常に難しい。主な欠陥には，①コーティング膜に亀裂が生じる「クラック」，②不均一な部分がスポット状に形成される「斑点」，③ダストや糸くずなどが塗膜に混入した「付着物」，④部分的に膜が形成されない「膜はじき」，⑤透明性が低下する「白濁」，⑥部分的に微小な穴があく「ピンホール」などがある。

これらの成膜欠陥をなくすためには，それぞれの欠陥の発生原因を調査して対策を講じる必要がある。欠陥の発生原因には，「成膜環境やコーティング液中のダスト」，「基板の汚れ」，「コーティング液の組成」が中心であるが，他にも「季節（夏場・冬場）や天気による影響」という厄介な問題も発生する。これには，成膜環境の温度や湿度などが深く関係しており，生産現場で年間を通して安定的に良質なゾル-ゲル膜を得るためには，新たな工夫が必要である。

例えば，図6に示すように，まず素板（基板）を研磨洗浄して基板表面の清浄度を管理すること，次いで成膜環境のクリーン度や温度，湿度などを厳密にコントロールできる空調設備を設けることが望ましい。ゾル-ゲル成膜は，スパッタ成膜のように，大掛かりな真空設備が

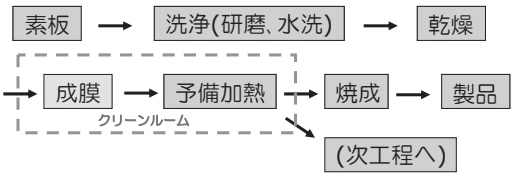


図６　一般的な湿式成膜技術を利用した製造工程

不要で簡便に通常の室内環境で成膜できる（いわゆる「室温成膜」）との利点があるように思えるが，室温成膜が故に生じる問題点を解決するための対策や工夫，設備，コストが必要である。

しかし，高品質なゾル-ゲル膜を安定して作製するには，クリーン度や成膜環境の温度と湿度を整えるだけでは解決できないことがしばしばである。例えば，「コーティング液の溶媒」，「基板のサイズ」や「基板の厚さ」なども膜品質に重大な影響を及ぼす。これらの原因を詳細に検討したところ，いわゆる成膜上の品質のバラツキや欠陥の多くは，基板温度の影響を強く受けることが明らかになった。実験室では，一般的には「基板温度＝成膜時の環境温度」であると考えている。しかし，生産現場では，図６に示すそれぞれの工程は数 10 sec から min 単位での連続した作業であることから，基板温度は常に一定でない場合が多い。さらに，もう一つ重要な点は，ゾル-ゲル法では溶媒を多量に使用することである。これが基板温度を大きく変化させる重要な要因である。次に，この基板温度の変化が膜品質に及ぼす影響について述べたい。

５．基板温度が表面形状に及ぼす影響

ゾル-ゲル法により表面形状に凹凸状を持つ SiO_2 膜を作製し，成膜時の基板温度が表面粗さや透明性などの膜品質に及ぼす影響を調べた。表２に基板温度 19～31℃ で成膜した SiO_2 膜の外観品質とヘーズを示す。基板温度が成膜環境の温度（25℃）以上の場合（Tsub＝25℃，31℃）には良質な透明膜が得られたが，環境温度以下では（Tsub＝23℃，19℃），ゾル-ゲル膜が白濁化して透明性が低下し，透明性の指標であるヘーズがそれぞれ 0.4%，1.0% と増大した。なお，基板温度が 15℃ の場合には，基板が結露して正常なコーティングができなかった。すなわち，同じガラス基板とコーティング液を用いて同じように成膜を行っても基板温度が低い条件で得られたものは，白濁して不良になってしまう。

表２　基板温度が変化したときの外観品質とヘーズ

T_{sub}（℃）	外観品質	ヘーズ（%）
19	白濁	1.0
23	わずかに白濁	0.4
25	無色透明	0.1
31	無色透明	0.1

図７と図８には，得られたゾル-ゲル膜の表面 AFM 像と表面粗さ（Ra）を示す。表面形状は Tsub の減少とともに凹凸状が粗大化しており，表面粗さ（Ra）が増大した。外観上の

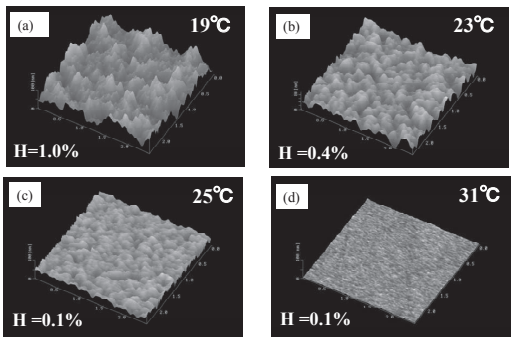


図７　シリカ膜の表面形状と表面粗さ
(a) Tsub＝19℃，(b) Tsub＝23℃，(c) Tsub＝25℃，(d) Tsub＝31℃

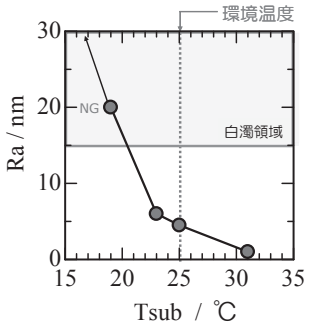


図８　基板温度と表面粗さの関係

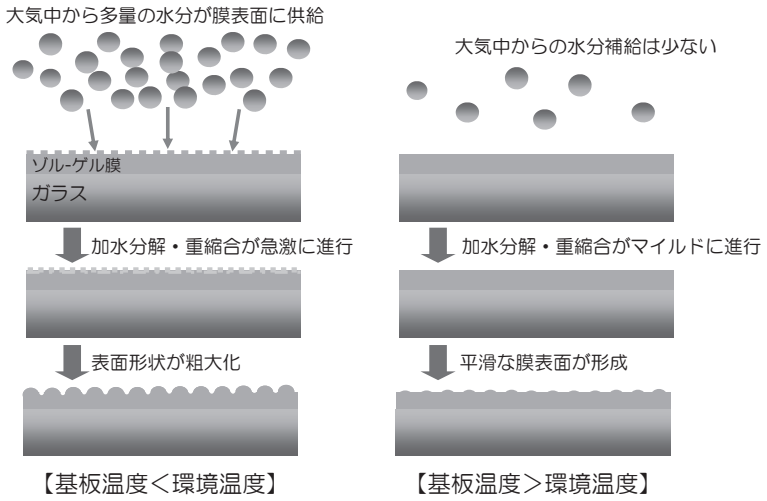


図9　表面の凹凸の粗大化メカニズム

白濁は，こうした表面の凹凸状の粗大化による光散乱によるものである。すなわち，多くの場面で見られる白濁欠陥は，成膜時の基板温度が成膜環境の温度を下回る条件が成り立つときには，大きな問題になりうることを示唆している。

表面の凹凸形状の粗大化メカニズムと基板温度の影響は，塗布直後のコーティング膜表面での結露現象が深く関係している。図9に示すように，基板温度が環境温度よりも低い場合，膜の表層付近は周囲よりも温度が低下して相対湿度が増加する。これによって多量の水分が膜表面に供給されるようになるため，ゾルの加水分解・重縮合反応が急激に進行して表面形状が粗大化する。一方，基板温度が環境温度より高い場合，表層付近の温度は比較的高く保持されるため，相対湿度は増加しない。結果，大気中からの結露による水分補給がなく，ゾルの加水分解・重縮合反応の急激な進行が発生せず，比較的平滑な膜表面が形成されるものと考えられる。また，ゾル−ゲル成膜では，基板に塗布されたコーティング液が速やかに蒸発するため，その気化熱によって基板温度が急激に低下する。したがって，塗布前よりもむしろ塗布後の基板温度が重要であり，場合によっては成膜環境と同じ温度の基板を用いても膜品質が悪いコーティング膜が得られる。

表3　板厚が異なる基板に成膜したシリカ膜の特性

	板厚：1mm	板厚：5mm
表面粗さ：Ra（nm）	>20	4.0
ヘーズ（%）	3.2	0.1
膜品質	白濁	白濁
溶媒の蒸発によって低下する基板温度（計算値）：ΔT(℃)	−8.0	-1.6

表3に，板厚が異なる2つの基板（Tsubは25℃〔環境温度〕に固定）に成膜したSiO_2薄膜の表面粗さ，ヘーズおよび外観品質を示す。板厚が5 mmの場合，表面粗さ（Ra）が4.0 nmと比較的平滑な膜が得られ，ヘーズが0.1%と透明性の高い膜が得られたのに対し，板厚が1 mmの場合には，Raが20 nm超と大きくなり，透明性が低い白濁した膜が得られた。

これら板厚の異なる2つの基板について，式［1］を用い，コーティング溶液が蒸発するときの気化熱でどの程度ガラス基板が冷却されるか，すなわち，基板温度の低下量（ΔT）を計算した。表3に示すように，5 mm厚の場合ではΔT＝−1.6℃，1 mm厚の場合はΔT＝−8.0℃と基板温度は大きく低下した。ここで留意したい点は，基板を成膜環境中に長く放置し，成膜直前の基板温度が環境温度と一致していたとしても（基板温度を十分にコントロールしたつもりでいても），コーティング液を塗布し，溶媒

$$\Delta T(℃)=\frac{\text{溶媒の気化熱（J/g）×基板上に塗布されるコーティング液量（g）}}{\text{ガラスの重量（g）×ガラスの比熱（J/g・K）}} \quad [1]$$

が蒸発する段階で基板温度が低下することである。

図 10 に，合せガラス（2 mm 厚ガラス＋0. 76 mm 厚 PVB フィルム＋2 mm 厚ガラス）と通常の単板ガラス（2 mm 厚）を用いて，SiO_2 膜を成膜した時の基板温度の変化を示す。いずれの基板もコーティング液を塗布すると基板温度が下がったが，厚みが小さい単板ガラス（すなわち，熱容量が小さい基板）では温度低下が大きく，コーティング液を給液して 70 sec 後には基板温度が最大で 3. 5℃ 低下した。一方，熱容量が大きい合せガラスでは，基板温度の低下

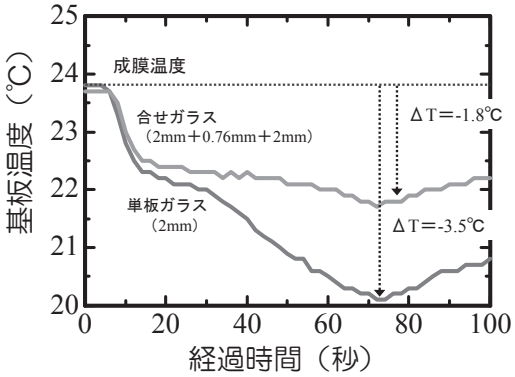


図 10　基板温度の実測データ

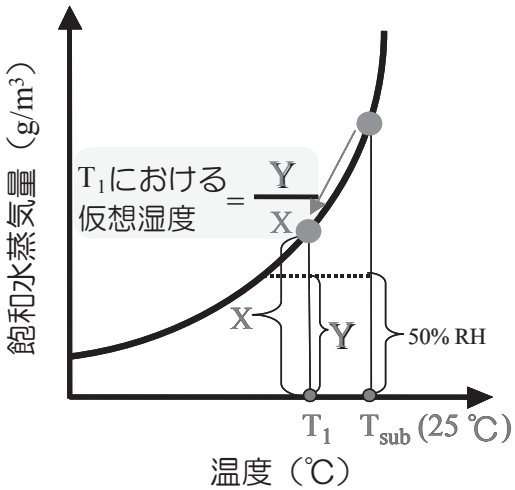


図 11　温度と飽和水蒸気の関係と仮想湿度の考え方

量は ΔT＝−1. 8℃ と小さかった。すなわち，コーティング液や成膜環境の温度と湿度が同一条件であっても，成膜中の基板温度は，基板に塗布される液量や基板の大きさ，板厚，種類などの違いにより大きく影響を受けることが分かる。これは成膜における品質のバラツキや思わぬ成膜欠陥の発生に深く関係している。ここで，基板温度の低下による膜品質の悪化を説明する一つの指針を考えてみたい。図 11 に，一般的な飽和水蒸気曲線を示す。例えば，成膜環境を温度 25℃，湿度 50% RH で成膜することを考える。前述のように，ゾル–ゲル成膜法などの湿式成膜法では，コーティング液を基板に塗布して乾燥する段階に，溶媒の気化熱によって基板温度が低下する。こうして冷却された時の基板温度を T 1（℃）とすると，基板の最表面（または，ゾル膜の表面）における雰囲気の飽和水蒸気量は低下すると考えて良い。これが顕著な場合には基板表面への結露発生として現われる。すなわち，ゾル膜の表面における仮想的な湿度は，成膜環境中に存在している水蒸気量（Y）を冷却された基板によるゾル表面近傍における仮想的な飽和水蒸気量（X）で除した Hfic=Y/X で（%RH）示され，見かけ上，ゾル膜の表面における湿度が増大することになる。この湿度を「仮想湿度（Hfic)」と呼ぶことにする。すなわち，基板が低下することによる膜品質の悪化は，基板上のゾルが乾燥する間にコーティング膜の表面が非常に高い湿度に曝されていると考えれば，上手く説明することができる。

6．おわりに（成膜をより安定化させるためには）

ゾル–ゲル法による機能性薄膜の作製は工業分野ではすでに実用化から応用段階に入っている。実用となった成功例では，新たな機能性を

見出すための材料開発だけでなく，同時にプロセス技術が確立されており，これが開発の成否を決めている。

表 4 に，ゾル–ゲル成膜をより安定化させるための方策をまとめた。まず，成膜技術面では，成膜室をクリーン化するとともに温・湿度を制御して，クリーンかつ安定な環境にすることが重要である。また，前述したように，基板温度の低下を見込んだ基板のあり方についての工夫も大切であり，例えば，基板を予備加熱するなどの方法も有効である。また，薬液面では，溶媒，粘度，固形分濃度などを最適化して，不具合が発生しにくいコーティング液を得ることは言うまでもないが，この場合にも，溶媒の気化熱を十分に考慮すべきである。また，膜ムラや表面凹凸などにはレベリング剤の添加

表 4　成膜をより安定化させる方策

	方策
成膜技術面	・クリーン化 ・成膜室の温度＆湿度管理 ・基板の温度低下を見込んだ工夫 （成膜時の温度＆湿度の最適化，予備加熱など）
薬液面	・適切な粘度や固形分濃度 ・溶媒の最適化 ・レベリング剤の添加 ・かぶり防止としての鼻ぐすり（n-BuOHなど）

なども有効であろう。さらに，前述したような「基板温度の低下」に関係する成膜欠陥への対策には，コーティング液にかぶり防止剤として，少量の n–BuOH を添加することが有効である。n–BuOH は水の溶解度が極めて低く，かつ，高沸点であるために，ゾルの乾燥段階における水蒸気の攻撃からゾル膜を保護する作用を上手く利用した適例である。