

液相成膜法について

日本板硝子(株) 中央研究所 河原 秀夫

Thin film growth process in solution

Hideo Kawahara

Nippon Sheet Glass Ltd., Central Research Laboratory

1. はじめに

表面改質の重要性が高まる中、薄膜形成手段への要望もますます多様なものとなってきた。その多くは薄膜材料の高機能化あるいは基板条件の多様化に向けられている。例えば、薄膜形成の低温化、複雑な表面形状への成膜など、これらの中には従来技術で応じきれない要望が少なくない。

液相成膜法は溶液内反応を利用し基板表面に薄膜を形成するもので、溶液中に基板を浸漬するだけで形状を問わず表面に均一な被膜を形成できる。原理的には、大別して酸化還元・加水分解に代表される溶液反応と電極反応・光化学反応が用いられ、被膜材料も酸化物から複合化合物が可能となりつつある¹⁾。ここでは溶液反応を応用した、特に水溶液からのSiO₂膜の析出技術(LPD法: Liquid Phase Deposition)について述べる。

2. LPD法によるSiO₂膜の形成

2.1 SiO₂膜の析出

析出操作は珪フッ化水素酸(H₂SiF₆)の水溶液にSiO₂(例えばシリカゲル)を飽和させることから始まる。飽和に必要なSiO₂は厳密にはH₂SiF₆水溶液の濃度・温度・SiO₂の種類などにより異なるが、平均的な条件、例えば2.0 mol/lのH₂SiF₆水溶液(20℃)へシリカゲルを溶解する場合、1000 mlの溶液に対し約20 gのシリカゲル量で飽和状

態が得られる。次いでFig.1に一例を示す装置を用い、シリカを飽和した水溶液を析出温度(一般的には35℃)に加温した後、ホウ酸(H₃BO₃)、CaCl₂などの開始剤の添加によりH₂SiF₆水溶液中に溶解するSiO₂を過飽和状態とした処で基板を浸漬する。Table 1にSiO₂膜作製の一般的手順を示す²⁾。

原理的には、H₂SiF₆水溶液内に存在する平衡反応をH₃BO₃等の添加で変化させSiO₂の析出を促すもので、H₃BO₃の添加からSiO₂膜の析出が始まるまでの時間は、反応速度のちがいで用いる条件により0.5～数時間と大きく異なる。また、単位時間当りのSiO₂膜の析出量は平衡反応に関与する種々の条件の影響を受け、中でも析出温度・H₃BO₃添加量の影響を強く受ける。Fig.2に一例としてH₃BO₃添加量とSiO₂膜析出速度の関係を示す。析出速度はH₃BO₃の添加とともに直線的に増加する。しかしながら、H₃BO₃の過剰な添加は後に述べるが溶液中へのシリカの沈殿を招き、SiO₂膜形成不能の状態をもたらす。このようにH₃BO₃添加量にも限界はあり、ちなみにTable 1に示す一般的な条件下で得られるSiO₂膜の析出速度は約500 Å/Hである。

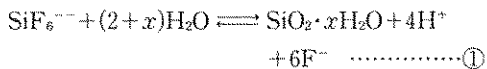
2.2 析出機構

一連のSiO₂膜析出過程でどのような溶液内反応が存在し、どのような過程を経てSiO₂膜の析

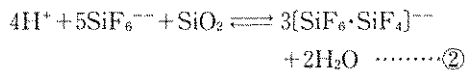
出, 成長が進むのか, その析出機構について述べる。

(1) 溶液内反応

一般に H_2SiF_6 の水溶液は①式で示される平衡状態にある。



この溶液にシリカを添加すると溶液中には②式で示される平衡反応が共存し始め, シリカの添加量とともにこの②式がより支配的となる。



$[\text{SiF}_6 \cdot \text{SiF}_4]^{2-}$ イオンの存在は, SiO_2 の添加とともに溶液中の F/Si 比が 6 から 5 へ近づくことか

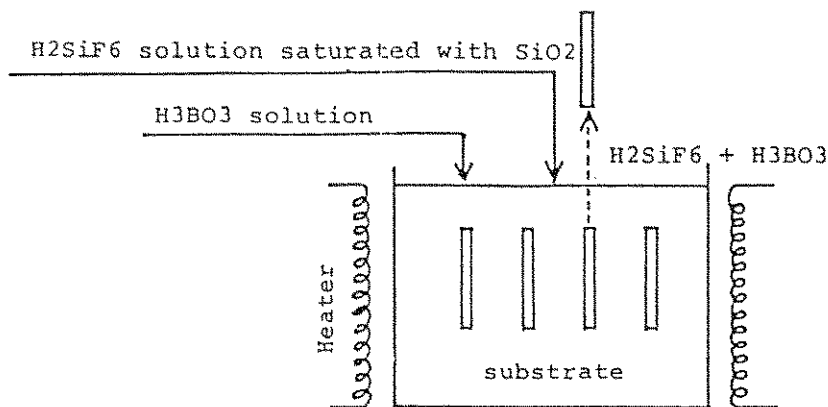


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Schematic diagram of LPD SiO_2 coating process

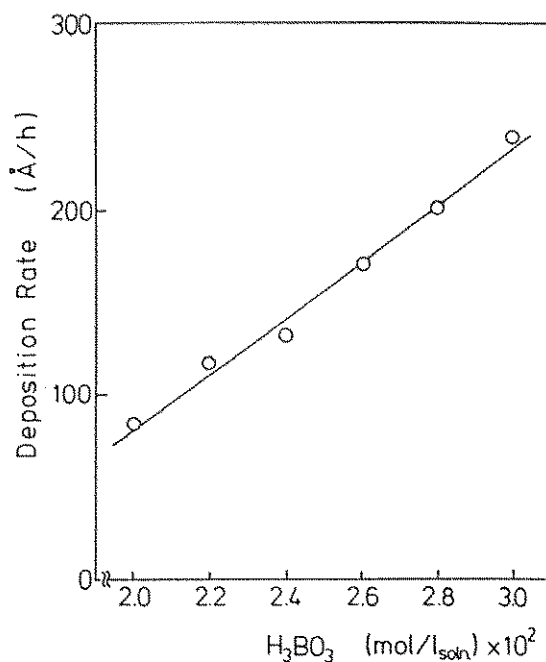
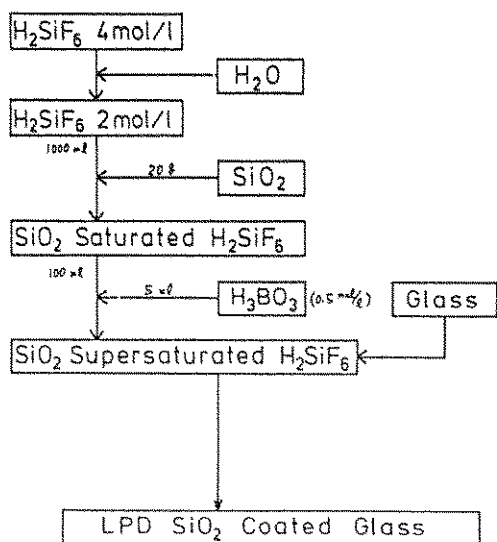
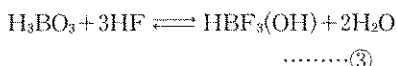


Fig. 2 Dependence of deposition rate on added H_3BO_3 quantity

ら類推でき、またこの種の錯イオンの存在を示唆する研究例もある^{3),4)}。

次いで①、②式の平衡反応が共存する溶液中へ、 H_3BO_3 を添加すれば H_3BO_3 は溶液中のHFと反応し、HF付加物を介して次の③、④式の平衡状態になる。



即ち、 H_3BO_3 の添加はHFとの反応に伴う単純な化学平衡のずれから、①、②式の平衡反応をいずれも SiO_2 析出側へと変化させる。この場合、③、④式の反応が①、②式に比べて著しく速く、これらの反応間の速度論的差異から溶液中には見かけ上シリカの過飽和状態が生まれる。この過飽和の程度(過飽和度)がLPD法での SiO_2 析出のdriving forceで、条件的には主として H_3BO_3 添加量、析出温度によりコントロールされる。

(2) 溶液～ガラスの界面反応

シリカが過飽和状態の H_2SiF_6 水溶液中へガラスを浸漬した場合、溶液～ガラスの界面に見られる現象はFig. 3に示すように過飽和度とともに、ガラス表面の溶解→ SiO_2 膜の析出→溶液中での SiO_2 粒子の生成へと大きく変化する。即ち、過飽和度の低い領域では、①式に見られる F^- イオンによるガラス表面の溶解反応が見られ、過飽和度の上昇につれ SiO_2 膜の析出反応が支配的となる。更に過飽和度を高めれば溶液中での SiO_2 粒子の

沈殿へと至る。多孔質層の形成は表面溶解反応と SiO_2 膜析出反応の共存下で出現し、島状構造も SiO_2 膜析出反応と溶液中での SiO_2 粒子生成反応の競争下で生まれる。このうち多孔質層、島状構造は、共存する二つの反応の均衡をとるため厳密に過飽和度をコントロールする必要がある他、ガラス表面の影響も受け易い。例えば、 F^- イオンにより溶解されにくい石英ガラス・ホウ珪酸ガラスでは、表面の溶解反応が起きないため、このような多孔質層は形成されない。これに対し、緻密な SiO_2 膜ではガラス表面の影響は小さく、比較的広い条件にわたって安定した成膜状態が得られる。

(3) 成膜機構

シリカの過飽和状態から SiO_2 膜の析出、成長へと至る過程については、未だ不明の部分が少なくないが、多くの実験的事実から過飽和状態で生成するケイ酸ゾルが縮重合を経て成膜に至ると考えられている。

例えば多孔質 SiO_2 層の形成過程を考えて見ると、Fig. 4のように模式的に表わすことができる⁵⁾。 H_3BO_3 添加量の少いこの領域では、①式により溶液中には低濃度の F^- イオンが残留し、先ずこの F^- イオンによりガラス表面の局所的な溶解が起る。溶解により生じた Na_2SiO_3 は直ちに加水分解を受け、ケイ酸ゾル $[Si(OH)_4]$ へと変る結果、ガラスの溶解した部分の表面近傍にはケイ酸ゾルの高濃度領域が生まれる。ケイ酸ゾルは高濃度になると互に凝集し縮重合を経てゲル化することは

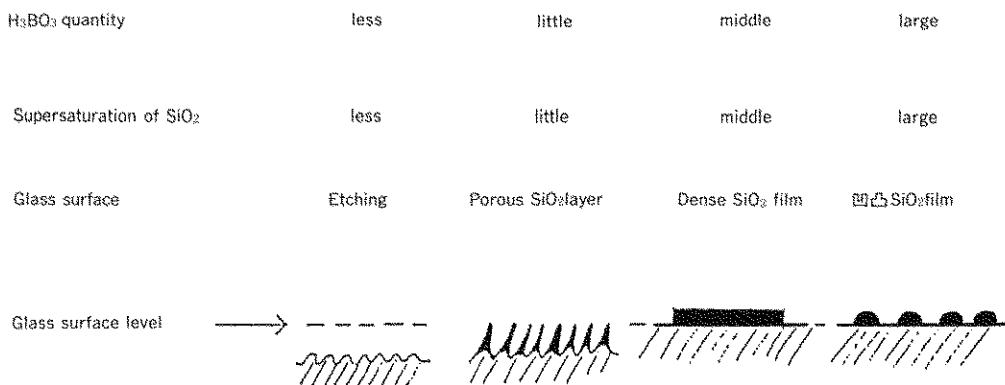


Fig. 3 Relation between supersaturation of SiO_2 and glass surface morphology

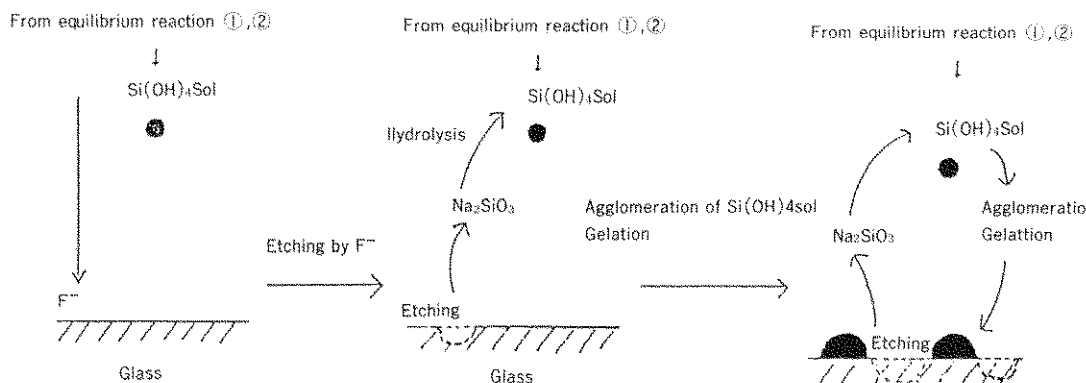


Fig. 4 Growth mechanism of porous SiO_2 layer

よく知られた処であり、これらはあたかも核形成のごとくガラス表面に積層し SiO_2 層を形成する。この場合、 F^- イオンにより形成された SiO_2 層が再び溶解されることも考えられるが、過飽和度いいかえれば①式での残留 F^- イオンの濃度が適度であれば、 SiO_2 は溶解されずガラス表面が選択的に溶解されるとの状態が生まれる。即ち、 SiO_2 層の積層・ガラス表面の選択溶解が併行して進行することでスポンジ構造の多孔質層が形成される。このように多孔質層形成過程には、典型的な不均一反応ともいえるガラスの溶解に伴って生じる表面近傍でのケイ酸ゾルの濃度勾配が重要な役割を果たしており、攪拌などその濃度勾配を乱す要因が加わると、多孔質層は形成されず溶解反応支配へと変る。

これに対し過飽和度の高い領域に見られる緻密な SiO_2 膜の形成には、ガラス表面の溶解反応の関与がないため、ガラスの組成あるいは攪拌操作などの影響を受けず、成膜条件は溶液中でのケイ酸ゾルの生成・凝集・積層・縮重合といった一連の素過程で決まると考えられる⁹⁾。しかしながら、ゲル化が溶液中あるいは基板表面へ積層後どの程度進むのか未だ明らかでない。いずれにしろ、緻密な SiO_2 膜の形成にはケイ酸ゾル又はゲルの基板表面への反応性・濡れ性が重要で、基板によっては前処理が必要である。

3. SiO_2 膜の性質から見た LPD 法の特徴

析出条件により種々の性状の SiO_2 膜が出現す

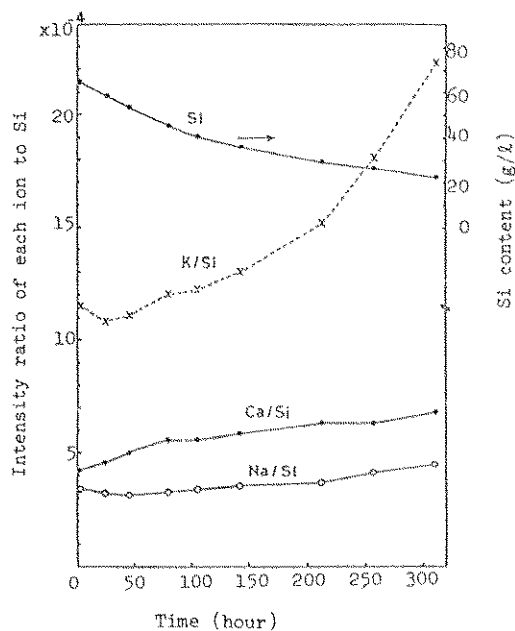


Fig. 5 Compositional change of H_2SiF_6 solution in 300 hour experiment

るが、特性的には類似点が多い。このためここでは主として緻密な SiO_2 膜の性質について述べる。

3.1 SiO_2 膜の組成・構造

LPD 法の特徴の一つは、得られる SiO_2 膜が溶液中の不純物の影響を受けにくいという点である⁷⁾。例えば Fig. 1 に示す装置を用い一定時間間隔ごとにガラスの浸漬・ SiO_2 の析出・ガラスの取出しを繰返し、これらを 300 時間にわたって連続的に行った実験では、溶液中のアルカリイオンの濃度が Fig. 5 のように時間とともに増加するのに

対し、得られた SiO_2 膜中のアルカリ元素の濃度は Fig. 6 に示すように殆ど変らなかった。このように LPD 法で得られる SiO_2 膜は、溶液中に共存するイオンの影響を受けにくく、その分不純物の少ない SiO_2 膜が形成できるとの特徴を有する。このことは LPD 法では SiO_2 膜形成がイオン反応の関与が少ない形で進行しているためと考えられる。このような特徴から得られる SiO_2 膜は X 線的に非晶質ではあるものの、赤外反射スペクトルに見られる Si-O-Si の秩序性は極めて良い。

3.2 緻密性

次いでの特徴はその緻密性である。例えば赤外吸収スペクトルから求めた水分は、水溶液内で形成される SiO_2 膜であるにもかかわらず、吸着水で 2.2 % (wt)、シラノール基にして 2.5 % (wt) に過ぎない。また、Fig. 7 は得られた SiO_2 膜を加熱

処理した時の体積変化を膜厚減少率 R (%) で示したもので^{8),9)}、500°C での加熱においても脱ヒドロキシル基等による膜厚変化は約 2 % と小さく、同条件で 25~30 % の収縮変化を示すゾルゲル膜と対照的ともいえる。

このように水溶液中でヒドロキシル基の少ない膜構造が得られる背景には、溶液中の F^- イオンの寄与があるものと考えられる⁷⁾。Fig. 8 はこのような F^- イオンの効果を調べたもので、 H_2SiF_6 濃度の上昇につれ SiO_2 膜中のヒドロキシル基は急激に減少し、Si-O-Si 結合が支配的な緻密な構造へと近づく様子がわかる。更に Fig. 9 はこの効果をエッチングレートで見たもので、 H_2SiF_6 濃度の上昇が緻密構造の SiO_2 膜をもたらすことを裏づけている。このような F^- イオン濃度の SiO_2 膜の緻密化への効果は、早くから Iler¹⁰⁾ や 樽谷¹¹⁾ らが

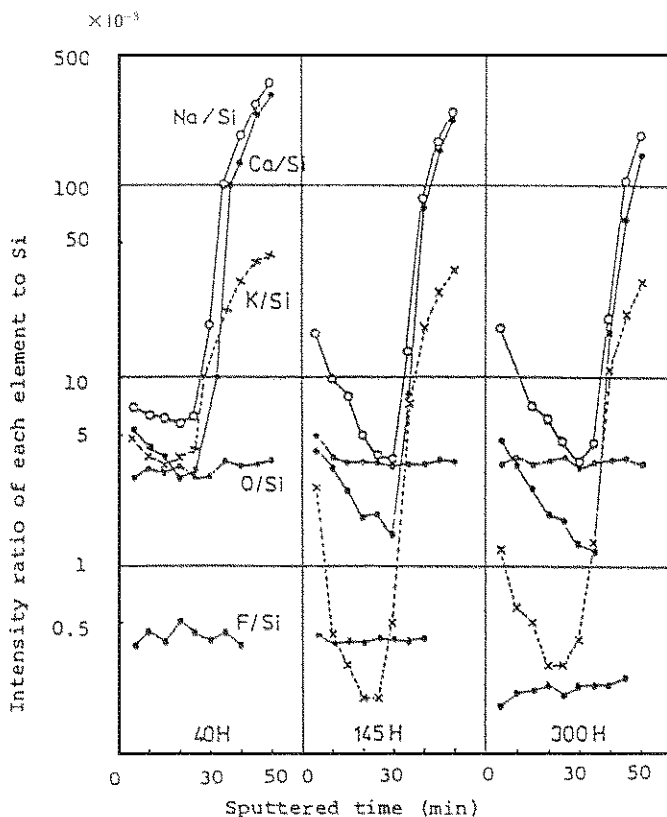


Fig. 6 Elemental SIMS depth profiles of SiO_2 film obtained at different period in 300 hours experiment

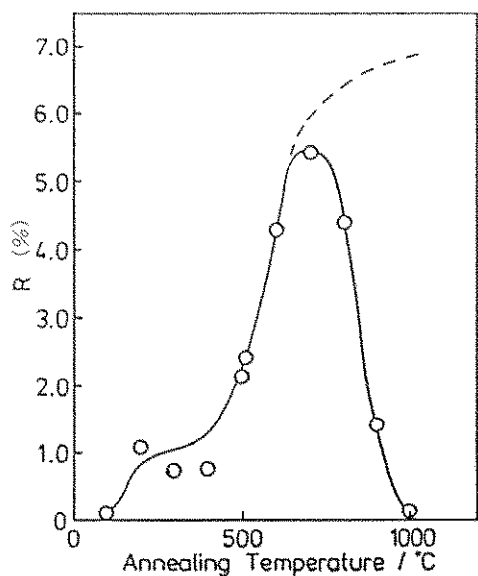


Fig. 7 Effect of annealing temperature on film thickness

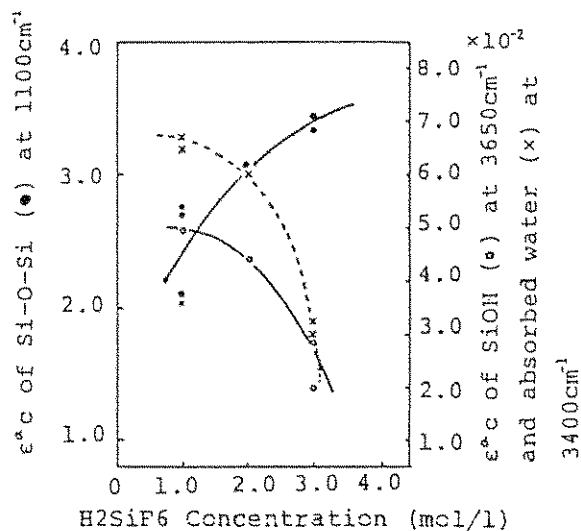


Fig. 8 Apparent absorption coefficient ($\epsilon^a c$) of various species in $1.0 \mu\text{m}$ thick SiO_2 film

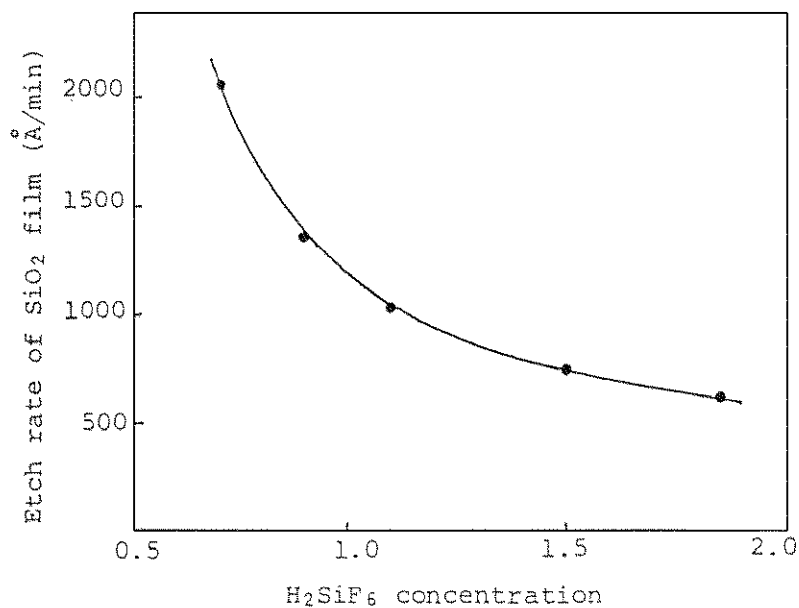


Fig. 9 Etch rate of SiO_2 film obtained at various H_2SiF_6 concentration

提唱していたケイ酸ゾルの縮重合に対する F^- イオンの触媒効果によるものと思われる。また最近では、ゾルゲル反応過程へ積極的に F^- イオンを導入し、ヒドロキシル基の少ないより緻密（小孔径）なシリカゲルを形成しようとの試みもある¹²⁾。

このようにLPD法の最大の特徴とも言える室温近くの水溶液内反応で不純物が少ない緻密な SiO_2 膜が得られるとの背景には、ケイ酸ゾル生成のための平衡反応とともに、共存する F^- イオンが重要な役割を担っていると考えられる。

3.3 被覆性

三つ目の特徴は良好な被覆性である。積層・成長型プロセスの特徴とも言えることができ、複雑な異型表面でも均一でピンホールの少ない SiO_2 膜が得られる。Fig.10には一例としてLPD法で SiO_2 膜被覆を施した TiO_2 微粒子のTEM像を示した^{13),14)}。0.1ミクロン以下の凹凸へも100Å以下の SiO_2 膜が均一に形成されている様子がわかる。このような微細領域への被覆性の良さは、一般には析出反応が拡散律速ではなく、反応もしくは膜成長律速の時に見られる。即ち、Fig.10に示した

被覆性とFig.2に見られる SiO_2 膜の析出速度要因を考えると、LPD法での SiO_2 膜析出反応の律速段階は①、②で示されるケイ酸ゾル生成に関係した溶液内反応にあるようである。

4. 応 用

低温での薄膜形成のため無機材料のみならず有機材料基板への適用ができる。機能的にはその緻密な構造からガラスをはじめ各種基板材料において、イオン・電子のブロッキング層として応用が図られている。液晶用ガラス基板のアルカリ溶出防止層への応用は代表的な実用例といえる。Table 2はアルカリ溶出防止効果の一例を示したもので、35℃で得られた SiO_2 膜であっても、その効果はDipping（ゾルゲル法）膜をしのぎ、焼成すればその効果は更に高まる⁹⁾。

有機材料に対しても、例えばポリカーボネート（PC）光ディスク基板の水分・気体成分の透過性抑制、耐溶剤性改良などへの応用が試みられている¹⁵⁾。Table 3にはPC光ディスク基板の透湿性・吸水性に対するLPD- SiO_2 膜の抑制効果を示す。無

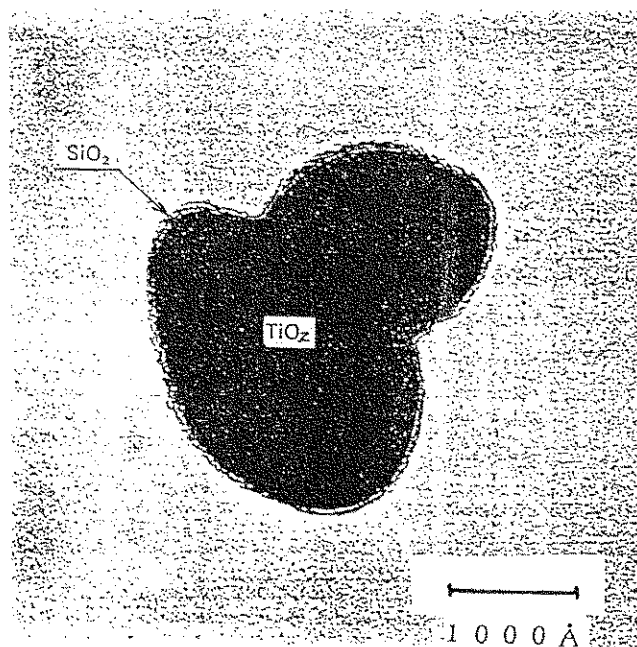


Fig. 10 TEM photograph of TiO_2 particle coated with LPD based SiO_2 film (1.5×10^5)

処理の基板に比べ耐水効果が飛躍的に向上していることがわかる。このような効果はPC光ディスクの使用途中での反り変位や記録膜の劣化防止に極めて効果的で特異な技術として注目されている。

5. おわりに

LPD法を例に溶液内反応を利用した成膜法について述べた。低温・微細表面への成膜性に特徴づけられるように、この種の成膜法は今後多くの分野で不可欠な技術へと発展して行くものと思われる。そのためにも被膜・基板材料について制約条件の少ないより汎用性のある技術へと近づける研究努力が望まれる。

Table 2 Results of Na leaching test*

Sample	Leached Na ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
S/L Glass	1.71
DIP SiO ₂ 1200 Å	0.42
LPD SiO ₂ 500 Å As Dep	0.19
LPD SiO ₂ 500 Å Heat Tr	0.05

*30×30(mm) glass is dipped in 100(ml) bailed water for 24 hours. Leached Na is obtained by analysing Na content in the cooled water.

参考文献

- 1) 河原：第7回無機高分子シンポジウム，1987
- 2) H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara : J. Electrochem. Soc. **135**, (8), 2013, 1988
- 3) S.M. Thomsen : J. Am. Chem. Soc. **74**, 1690, 1952
- 4) 出来，伊吹，斉藤，梶並，金治：日本化学会第56春季年会，1988，講演予稿集1，1 XII, D 15
- 5) R. J. H. Lin, J. C. Lee and P. B. Zimmer : Annual Rep. ALO-530-T2, 24 July-24 Sept. 1979
- 6) 河原：工業材料，**35**, (9), 54, 1987
- 7) H. Kawahara, T. Goda, H. Nagayama, H. Honda and A. Hishinuma : Int. Cong. on Opt. Sci. & Eng. Proceedings, 1989
- 8) 合田，永山，河原：窯業協会第27回ガラス部回討論会，1986
- 9) T. Goda, H. Nagayama, A. Hishinuma and H. Kawahara : Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings Vol. 105, 283, 1988
- 10) R. K. Iler : J. Phys. Chem., **56**, 680, 1952
- 11) 樽谷：日本化学雑誌，**77**, (12), 1811, 1956
- 12) D. L. Woodand E. M. Rabinovich : J. Non-crystal, Solids, **82**, (1986) 171
- 13) 多田，宮田，吉田，河原：色材，**61**, (12), 665, 1988
- 14) H. Tada, Y. Saito, K. Miyata and H. Kawahara : 色材，**62**, (7), 399, 1989

Table 3 Permeability and absorptivity of LPD SiO₂ coated PC disk

	Permeability (JIS Z-0208 -40°C 90%RH) [g/m ² 24hr]	Absorptivity (ASTM D570) [%]
Non treated PC disk	5.6	0.35
LPD SiO ₂ (500 Å) coated PC disk	0.7	0.06

〔筆者紹介〕



河原 秀夫 (かわはら ひでお)
昭和 41 名古屋工業大学工業化
学科卒
昭和 41 日本板硝子入社
現在 中央研究所においてガ
ラスの表面改質, 薄膜関
係の研究に従事, 主席研
究員

Abstract

Thin film growth process in solution is attracting wide attention for its characteristics capable of making film deposition at low temperature even on complicated surface. Recently, even metal oxide and metal complex film are available through chemical reaction in solution.

In this report, LPD process (Liquid Phase Deposition) to make SiO_2 film deposition in hexafluorosilicic acid solution is picked up and reviewed as a typical method for growing the film in solution. Referring to the mechanism of SiO_2 film deposition at an ambient temperature, it is concluded that the process is proceeded through gelation of silicic sol and fluorine ion contained in solution plays an important role for such gelation process.