

# ゾルゲル法によるシリカガラス厚膜

東京工業大学工学部 山根 正之

## Formation of a Thick Silica Glass Film by a Sol-Gel Process

Masayuki Yamane

*Department of Inorganic Materials Tokyo Institute of Technology*

### 1. はじめに

ガラスやセラミックス基板の上にシリカガラスあるいはシリケートガラス膜を形成する方法には、スパッタリング法、気相堆積法、ゾルゲル法などがある。それぞれの方法による膜厚や屈折率の制御性、成膜速度などは Table 1 のように特徴づけられる。

金属アルコキシドの加水分解と縮合を利用したゾルゲル法による膜の形成はデップコーティングやスピンコーティングによって行なわれており、均質でかつ基板との密着性の良い膜が得られ

しかも組成制御が容易であることなどから、反射防止膜をはじめ種々の機能性膜の作製に広く応用されている<sup>1)</sup>。しかしこれらの方法で得られる膜の厚みは、高々0.5ミクロン程度であり、それ以上の厚みの膜を得ようとするクラックが入ったり基板から剥離したりする<sup>2)</sup>。これはゲル膜を乾燥する際の溶媒の揮発にともなう毛管力に起因するもので、膜が薄く収縮が基板と垂直方向にのみ起こる場合にはクラックは発生しないが、膜が厚く基板と平行の方向の収縮もおこるようになると発生する。

Table 1 Advantage and disadvantage of various methods for the film formation.

ADVANTAGE	DISADVANTAGE
SOL-GEL PROCESS	
1) Low temperature process	1) Limited film thickness
2) High homogeneity	
3) Low processing cost	
SPUTTERING	
1) Good controllability of film thickness	1) Low rate of film formation
	2) High optical loss of film
CHEMICAL VAPOUR DEPOSITON	
1) Film of low optical loss is obtainable	1) Difficulty of controlling of thickness
2) Relatively high rate of film formation	2) Low efficiency of soot deposition

0.5 ミクロン以上の厚みの膜を得るにはコーティングと乾燥を数回繰り返すのが一つの方法であるが、それでも2 ミクロン程度が限界である。

クラックの発生のもととなる毛管力  $P$  はゲルの細孔径  $d$  およびゲル中に含まれている液体の表面張力  $\gamma$  と (1) 式で関係づけられる。ただし  $\theta$  は接触角である。

$$P = \frac{\gamma \cos \theta}{d} \quad (1)$$

したがってクラックの発生を防ぐためには、表面張力の小さい溶媒を用いて細孔径の大きなゲル膜を作ることが必要である。またゲル膜と基板との付着力を小さくして乾燥過程で多少の収縮がおきてもクラックの発生にいたらないようにすることが重要である。

本研究ではこれらを考慮し、直接基板上にゲル膜を形成するのではなく、水に不溶な有機溶媒に溶かしたシリコンアルコキシドの界面重合反応により、加水分解用の水と有機溶媒との二液界面でゲルを形成し、その後液体を排出して基板上に静置する厚膜の作製法について検討を行なった。

## 2. 実験

実験は光通信用のガラス導波路型光合分波器への応用を念頭において、Fig. 1 に示すように内径 80 mm のテフロン製の反応容器内にセットした

直径 3 インチのシリカガラス基板上への、10-20 ミクロンの膜の形成を中心に行なった。

反応の触媒には加水分解よりは重縮合を促進しやすく、したがって細孔径の大きなゲルを作るのに適した pH=10~12 のアンモニア水を用い、有機溶媒には水に不溶でかつ表面張力の小さいヘキサンを用いた。

原料のアルコキシドとして、シリコンのメトキシドおよび、メトキシドとエトキシドを予め部分加水分解して 4~5 量体としたメチルシリケート 51 (M-51) と 3~4 量体としたエチルシリケート 40 (E-40) (いずれもコルコート社製) を用いて行なった。

まずシリカガラス基板が完全に覆われるまで反応容器中にアンモニア水約 50 ml を注ぎ、ついでシリコンアルコキシドのヘキサン溶液 50 ml を加えて密封し、室温で放置した。

アンモニア水とヘキサン溶液との界面で加水分解されたシリコンアルコキシドは重縮合反応により、数時間から十数時間後に白色のゲル膜を形成した。そこでアンモニア水とヘキサン溶液とを容器の底からゆっくりと排出して、ゲル膜をシリカガラス基板上に静置し、これを室温で乾燥した。その後、毎分 10°C で 1400°C まで加熱し 1 時間保持した。

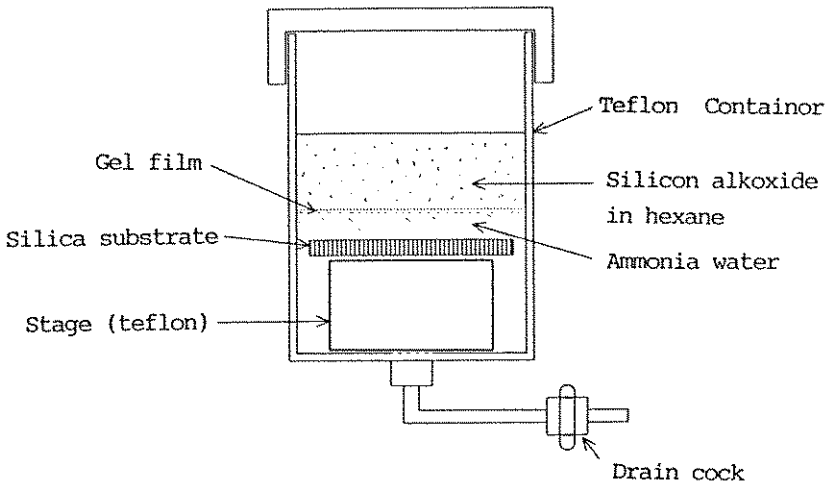


Fig. 1 Schematic illustration of interfacial polymerization

### 3. 結果

シリカ0.6グラム相当の各原料を50mlのヘキササンに溶解し、pH=10~12のアンモニア水と室温で48時間接触させた結果、いずれの場合も二相界面でゲル膜が得られたがシリコンメトキシドによるものは膜厚が薄く、基板の上に静置する際あるいはその後の乾燥時にひび割れを生じた。M-51の場合には、アンモニア水のpHが10.5のとき亀裂のない均質な膜となったが、pHが10.5をこえると粉末が堆積したような層を形成した。E-40はpH=10の場合を除きいずれもひび割れの無い均質な膜を与えた。その外観とSEM写真をFig. 2, 3に示す。

図よりゲル膜は0.1ミクロン程度の粒子からなり、細孔径は約0.3ミクロンであることがわかる。

M-51についてアンモニア水のpHを10.5に固定し、ヘキササン中の原料濃度を变化させた場合、および濃度を一定にして反応時間を变化させた場

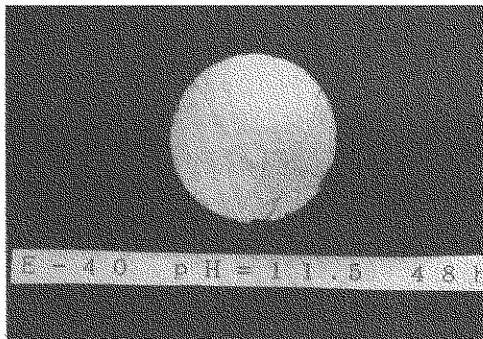


Fig. 2 Appearance of gel film formed from Ethylsilicate-40 (E-40)

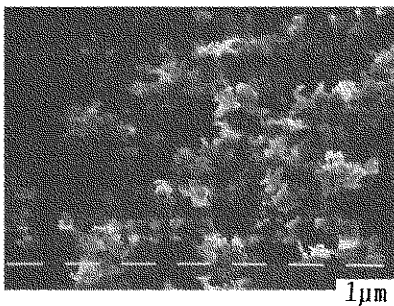


Fig. 3 SEM photograph of gel film formed from Ethylsilicate-40

合の膜厚(乾燥後の重量から最終的に無孔化した時のガラス膜の厚みに換算した値)をFig. 4, 5に示す。図から約5~20ミクロンの厚みのシリカガラスに相当する均質なゲル膜を形成することが可能ながわかる。

得られたシリカゲル膜を1400°Cで加熱したところ一部焼結は認められたが、ガラスは多数の泡を含んでおり半透明であった。完全に透明なガラスにするために更に高温で加熱すると基板の変形や損傷が起こった。より低温で透明なガラスになるゲル膜を得るためにはシリカ単味ではなく適当なドーパントを入れて多成分系にする必要があるが、ゲルのガラス化温度を下げ、かつ屈折率の制御に有効なホウ素やゲルマニウムのアルコキシドはシリコンのアルコキシドに比べて加水分解されやすいので、これらの成分を均一に含むゲル膜を界面重合反応で作るには原料の調整が鍵となる。

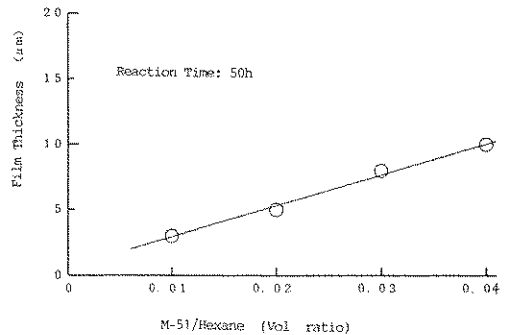


Fig. 4 Relation between film thickness and concentration of Methylsilicate-51 (M-51) in hexane.

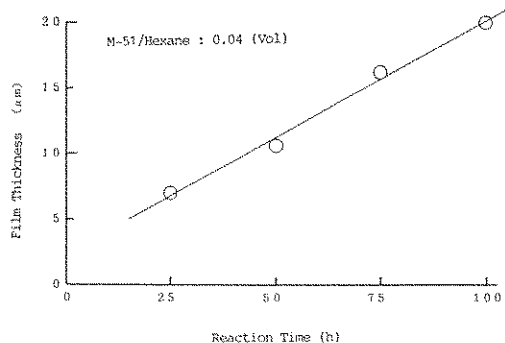
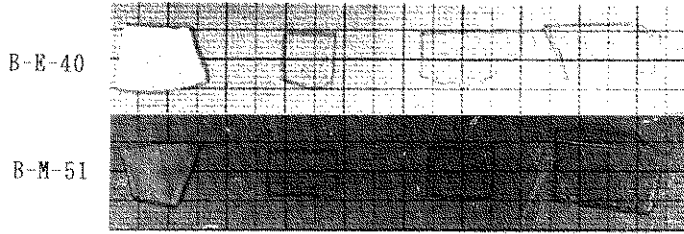


Fig. 5 Increase in film thickness with reaction time.



熱処理前 1200°C-1h 1250°C-1h 1300°C-1h

Fig. 6 Appearance of glass film obtained by soaking the gel in boronethoxide and heating up to 1300°C. B-M-51: film from M-51, B-E-40: film from E-40

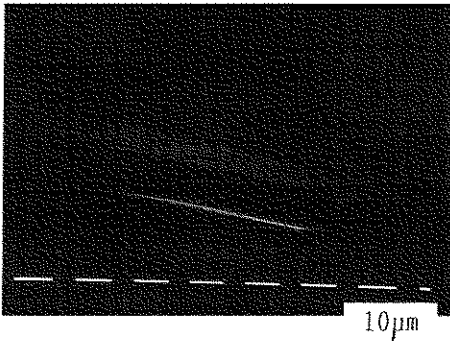


Fig. 7 SEM photograph of gel-derived thick silicate film (B-E-40).

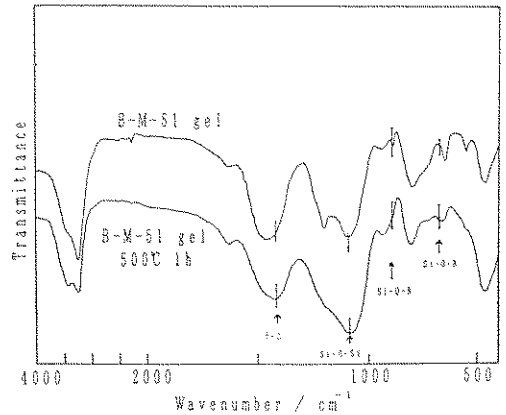


Fig. 8 IR spectra of gel film before and after firing up to 500°C.

本研究では便法として、上記方法で作製したシリカゲル膜を基板ごとボロンエトキシド原料液に室温で3時間浸漬することによってゲル表面をほう酸で覆い、焼結温度を下げることを試みた。

その結果 Fig. 6 に示すように 1200°C でゲル膜は透明になった。Fig. 7 は得られたガラス膜の SEM 写真 (断面) で、Fig. 8 はボロンエトキシドによる処理をほどこしたゲル膜の加熱前後の IR スペクトルを示したものである。Si-O-B 結合による吸収が 500°C 迄の加熱で認められるようになり、膜の均質化が進行していることがわかる。

#### 4. おわりに

従来のコーティング法と異なり界面重合を利用した、ゾルゲル法によるシリカガラス膜の作製法

の検討をおこなった。比較的簡単な装置で厚膜を得ることが出来、しかも反応条件を選ぶことによって膜厚を制御することが可能であった。今後多成分系に発展させることにより、ガラス膜の高品質化をはかれば、オプトレクトロニクス分野への応用が可能であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) H. Dislich, J. Non-Cryst. Solids, **57**, 371 (1983)
- 2) C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, (1990) pp. 506, 787

[筆者紹介]



山根 正之 (やまね まさゆき)  
1968年 東京工業大学大学院博士課程終了, 工学博士  
1968年 東京工業大学助手 (工学部無機材料工学科)  
1970年 東京工業大学助教授 (工学部無機材料工学科 非晶質材料講座)  
1983年 東京工業大学教授 (同上)  
1968~1969年 米国レンセリア工科大学博士研究員  
1969~1971年 米国カルフォルニア大学博士研究員  
1985~1986年 米国ロチェスター大学客員教授

[連絡先]

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部  
無機材料工学科  
TEL 03-3726-1111

Abstract

A silica gel film was formed at an interface between ammonia water and an organic solvent by the interfacial polymerization of oligomeric silicon alkoxides. The gel film of about 80 mm in diameter was placed on a silica glass wafer of similar size by draining the ammonia water and organic solvent, and subsequently dried in an ambient atmosphere. The film had a uniform thickness of 10-15  $\mu\text{m}$  and was free from crack. The sintering of the gel film into a transparent glass film was possible by soaking it in boronethoxide and subsequently heating up to 1200°C.