

液相析出 (LPD) 法による二酸化珪素膜の形成について(2)

日本板硝子(株)技術研究所 関西研究センター 主任研究員

阪井 康人

Silicon Dioxide Film Deposited By Liquid Phase Deposition Method

Yasuto Sakai, Senior Researcher

Technical Research Laboratory, Kansai Research Center
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

前報¹⁾において、液相析出 (Liquid Phase Deposition, 以後 LPD と略す) 法による二酸化珪素膜の形成、特に平滑な薄膜の形成技術に関して説明し、様々な応用例について紹介した。本報では、LPD 法が溶液内での化学反応を応用した形成方法であるが故に生じる種々の興味深い現象について解説し、その応用例等について紹介する。

1. 多孔質二酸化珪素膜

普通、二酸化珪素を溶解した珪弗化水素酸 (H_2SiF_6) 溶液にソーダライムガラス基板を浸漬すると、二酸化珪素の飽和状態によって、ガラス表面において図 1 に示すような様々な現象が生じる²⁾。

例えば、二酸化珪素の飽和状態に満たない場合には、ソーダライムガラス表面ではエッチングが生じる。しかし、二酸化珪素の過飽和状態とすることにより、前報¹⁾で紹介した様な平滑で緻密な二酸化珪素膜が得られる。一方、エッ

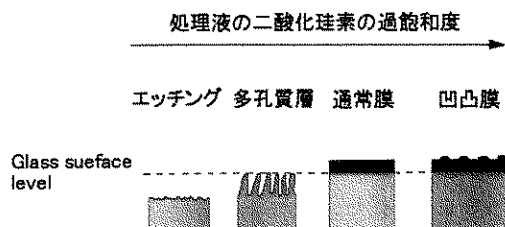


Fig. 1 Schematic diagram of LPD-SiO₂ film influence of silica saturation.

チングと二酸化珪素膜形成の中間状態、すなわちほぼ飽和状態とすることにより、ガラス基板表面近傍でガラスの溶解反応と二酸化珪素の析出反応が平衡状態となり、ガラス基板の最表面において多孔質層が形成される。この現象は以前より研究されており、一旦ガラス表面の溶解反応が生じるが、その際表面近傍において局部的に高濃度の珪酸ゾル ($Si(OH)_4$) が生成され、それが凝集することによって再度二酸化珪素層の形成が生じると考えられている³⁾。このようにして得られる二酸化珪素層は図 2 に示すように多孔質であり、すなわち低屈折率層 (屈折率は 1.30~1.35) となることから、反射防止効果をもたらす。この現象を利用して、ソーダライムガラス表面に多孔質の SiO₂ 層を形

〒664 伊丹市鴻池字街道下 1 番
TEL 0727-81-0081(代)
FAX 0727-79-6906

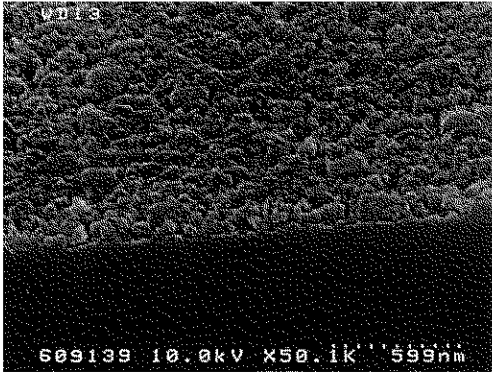


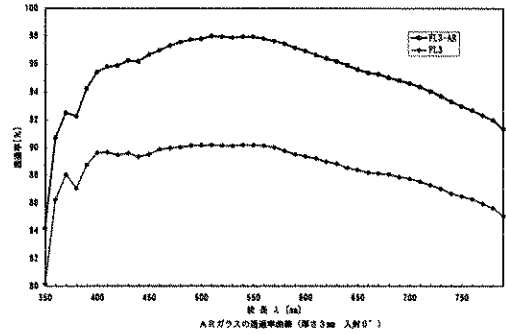
Fig. 2 SEM photograph of porous SiO₂ layer (×50,000).

成する技術はすでに日本板硝子アビ(株)により工業化され、例えばCRT用の反射防止パネル等に應用されている。

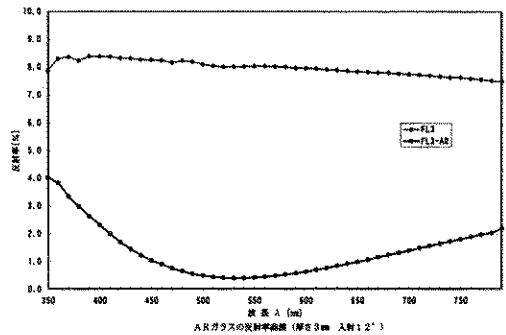
LPD法により表面処理されたARガラスの光学特性を、図3に示す。ここで、図3-a)は可視光透過率を、図3-b)は同じく反射率を示し、いずれも参照として未処理のガラス基板のデータを併せて示した(なおガラス基板の厚さはすべて3mm)。これより、LPD法による表面層の多孔質化によって、良好なAR効果を示すことがわかる。

2. 凹凸状二酸化珪素膜

前項において、珪弗化水素酸溶液における二酸化珪素の飽和状態による様々な現象について説明したが、さらに二酸化珪素の飽和度を大きくする(すなわち極度の過飽和状態とする)ことによって、処理液中に浸漬された基板表面での二酸化珪素膜の成長だけでなく、処理液中において二酸化珪素の微粒子も多く形成される様になる。それが膜の成長時に取り込まれ、その結果、凹凸状の二酸化珪素膜が得られる。この凹凸状の二酸化珪素膜の一例として、SEM写真を図4に示す。これよりわかるように、膜表面に存在する二酸化珪素粒子の大きさはおおむね50~200nm程度で、これ以上の微粒子は



a) transmittance



b) reflection

Fig. 3 Spectra of AR treated glass.

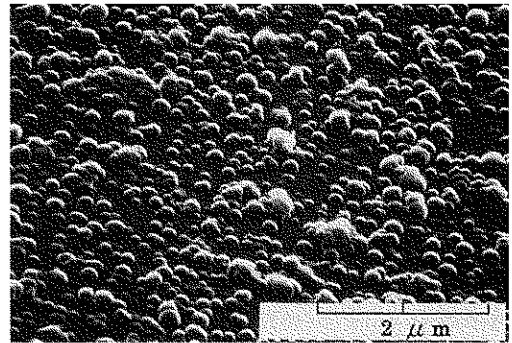


Fig. 4 SEM photograph of textured silica film (×25,000).

ほとんど存在しない。これは、一定半径以上の微粒子には液中において存在しにくい作用が働くためか、或いは膜に取り込まれにくくなるためであるのか詳細は不明であるが、非常に興味深い現象である。この様にして得られる二酸化珪素膜のヘイズ率は~5%とほぼ一定している。

3. 有機色素含有二酸化珪素膜

一般的にLPD法では、例えば工業用の原料を用いても膜中には金属等の不純物は含有されにくく、高純度な二酸化珪素膜を得ることができる²⁾。しかし、有機色素に関しては例外で、処理液に適量の色素を混入することにより色素が均一にドーブされた二酸化珪素膜を得ることができる⁴⁾。LPD法による色素ドーブの利点として、室温で形成するので色素が熱により影響されないこと、処理液における色素濃度よりも桁違いに高濃度で膜中にドーブ可能であること等があげられる。また、LPD法の特徴をいかして、平滑な表面を有する基板上だけでなく例えば粉体などへの着色処理も可能である。さらに単に着色としての手段だけでなく、有機色素の持つ機能性を有する無機材料、例えば蛍光材料や非線形材料などへの応用が可能である。なお、ドーブ可能な色素としては表1に示すものがあげられる。

4. その他の酸化物

LPD法により作製可能な薄膜として、これまで二酸化珪素膜について紹介してきたが、最近では酸化チタン膜^{5),6)}や酸化バナジウム膜^{6),7)}などの二酸化珪素以外の酸化物薄膜に関しても研究がなされている。いずれも原料として、弗化チタン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ や五酸化バナジウムの弗化水素酸溶液などを用い、二酸化珪素の場合と同様に水溶液中での金属フルオロ錯体の加水分解反応を利用して成膜される。さらに、酸化チタン薄膜形成時に処理液に塩化金酸 (HAuCl_4) を溶解し、得られた薄膜を加熱処理することにより金微粒子が分散

Table 1 Examples of dye for LPD dopant.⁴⁾

1. トリアフェニルメタン系 マラカイトグリーン、ピクトリアブルーBH、ピクトリアピュアブルーBOH メチルバイオレットピュアースP (以上、保土谷化学) ほか
2. オキサゾール系 2. 5-ジフェニルオキサゾール (東京化成) 1. 4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン (東京化成) 2- (1-ナフチル) -5-フェニルオキサゾール (Lancaster Synthesis) ほか
3. キサンチン系 ローダミン6G、ローダミンB、スルホローダミンB、フルオレセイン アクリジンレッド (以上、東京化成) ローダミン123、ローダミン110、ローダミン116 ローダミン19 (以上、コダック) カヤシールローダミンFB (日本化薬) ほか
4. フルオラン系 TG-21 (日本化薬) PSD-HR、PSD-O (日本曹達) ほか
5. シアニン系 NK-75、NK-123、NK-125、NK-863、NK-1144 (日本感光色素研究所) ほか
6. クマリン系 クマリン504、クマリン521、クマリン523、クマリン525 クマリン535、クマリン540A (以上、EXCITON CHEMICAL) クマリン6 (クマリン540) (コダック) ほか
7. その他 ホルファイリン系、アザメチン系、アノ系、イミダゾール系 塩基性染料を混合した配合染料など

された酸化チタン薄膜も得られることが報告されている⁸⁾。この薄膜は金微粒子のプラズモン吸収により発色を示し、今後の応用が期待される。

【参考文献】

- 1) 阪井康人, NEW GLASS, vol. 12 No. 2 p46 (1997)
- 2) 河原秀夫, 溶融塩, vol. 33 No. 1 p7 (1990)
- 3) R. J. Lin, J. C. Lee and P. B. Zimmer, Annual Report, ALO-530-12, p24 (1979)
- 4) 猪野寿一, 竹村和夫, 河原秀夫, ファインケミカル, vol. 19 No. 10 p5 (1990)
- 5) S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, Chemistry Letters, p433 (1996)
- 6) 出来成人, 青井芳史, 科学と工業, vol. 71 No. 4 p122 (1997)
- 7) S. Deki, Y. Aoi, Y. Miyake, A. Gotoh and A. Kajinami, Mater. Res. Bull., vol. 31 p1399 (1996)
- 8) S. Deki, Y. Aoi, H. Yanagimoto, K. Ishii, K. Akamatsu, M. Mizuhata and A. Kajinami, J. Mater. Chem., vol. 6 No. 12 p1879 (1996)