

「ゾルーゲル薄膜の光微細加工」

近畿大学理工学部金属工学科

峠 登

Photo-micropatterning of Sol-Gel Thin Films

Noboru TOHGE

Department of Metallurgical Engineering, Kinki University

1. はじめに

金属アルコキシドを原料とするゾルーゲル法は、コーティング膜および薄膜の作製プロセスとして非常に実用的であり、また新規な薄膜の合成法として大きな可能性を有している。これまでに様々なコーティング膜や機能性薄膜が作製され、その特性が評価されている¹⁾。ゾルーゲル法の特徴の一つは、大面積で複雑な形状の基板にも適用できることであり、窓ガラス、自動車用ガラス、ブラウン管などの表面処理技術の一つとして実用化されている。一方、薄膜を光学素子や電子素子に応用するためには微細加工が不可欠であるが、この点ではゾルーゲル法は他の成膜法に比べて不利である。しかし近年、ゲル膜の特徴を活かした微細加工法が開発されつつある。本論文では、まずゾルーゲル薄膜の微細加工について概観した後、著者らが最近開発した光感応性ゲル膜を用いた微細加工プロセスについて述べる。

2. ゾルーゲル薄膜の微細加工

これまでに提案されているゾルーゲル薄膜の

微細加工法は、(1)スタンパーを用いてゲル膜に刻印する方法 (Embossing process) と、(2)光を利用する方法 (Photo-assisted process) に大別される (表1)。前者にはさらに、加水分解過程を制御して得られるゲル膜への直接パターンニング²⁾、ポリエチレングリコールなどを添加して柔軟にしたゲル膜を用いる方法³⁾、および光硬化性の ORMOSIL (Organically modified silicate) ゲル膜にスタンパーを押し当てながら紫外線で硬化する方法⁴⁾などがある。これらのプロセスにより、回折格子や光メモリー用ガラス基板などが作製されている。一方、後者の光を用いる方法では、レーザー光を熱エネルギーとして利用するプロセスや⁵⁾、放射光などの高エネルギー光を用いる方法が提案されている⁶⁾。これらのプロセスでは、光照射

Table 1 Fine-patterning techniques for sol-gel thin films.

- | |
|---|
| (1) Embossing process |
| a. Direct patterning on gel films |
| b. Use of gel films containing organic polymers |
| c. Use of photopolymerizable ORMOSIL |
| (2) Photo-assisted process |
| a. Laser-processing(thermal) |
| b. Use of photosensitive gel films |
| c. Use of high-energy radiation |

による密化や屈折率の変化を利用して、回折格子や光導波路などの形成が可能である。さらに新規な方法として、化学修飾法により得られる光感性ゲル膜を利用したプロセスが開発された^{7)~11)}。

3. 光感性ゲル膜を用いた微細加工

3.1 化学修飾されたゲル膜の光感性

金属アルコキシドの大部分は非常に反応性が高く、均一なコーティング用ゾルを調製するためには加水分解速度を制御する必要がある。この目的に効果的なのが β -ジケトン（または β -ケトエステル）による化学修飾である。Zr, Ti, Alなどの金属のアルコキシドを β -ジケトンと反応させると、室温で容易にアルコキシル基の一部が β -ジケトナト配位子で置換されてキレート環が形成される。図1に、アセト酢酸エチル EAcAcH で化学修飾された $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ の構造モデルを示す。生成するキレート環は加水分解に対して安定であるため、金属アルコキシドの加水分解・縮重合反応は全体として抑制される。このような化学修飾法を用いると、多成分系を含めた種々の酸化物薄膜を大気中で比較的容易に作製することができる。

一方、化学修飾された金属アルコキシドから生成するゲル膜にはキレート環が残存し、紫外領域に π - π^* 遷移に起因する特徴的な吸収バンドが観測される。この吸収バンドに相当する波長の紫外線をゲル膜に照射すると、ゲル膜の特性が大きく変化することが見いだされた。紫外線照射による光吸収スペクトルの変化の例として、図2にアセチルアセトン AcAcH で化学修飾された Al_2O_3 ゲル膜での結果を示す。ゲル膜は290 nm付近に π - π^* 遷移に起因する吸収バンドを有するが、バンドの強度は照射時間とともに減少する。これは紫外線照射によりキレート環が分解していることを示しており、FT-IR スペクトルからもこのことは確認されている。

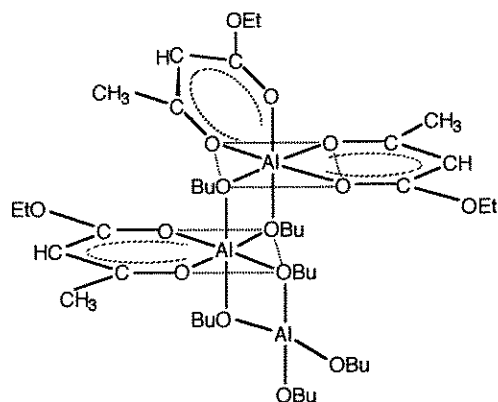


Fig. 1 Structure model of Al tri-sec-butoxide chemically modified with ethylacetoacetate¹²⁾.

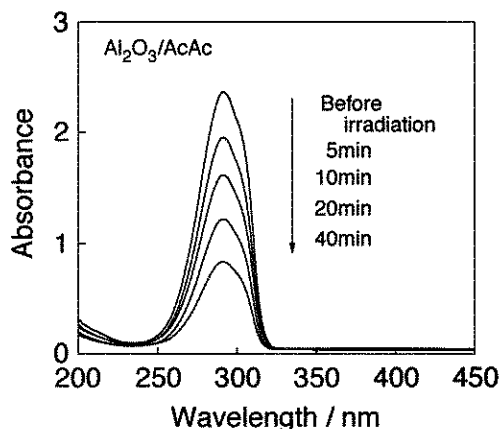


Fig. 2 Change in optical absorption spectra with UV-irradiation for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AcAc}$ gel film.

ゲル膜に残存するキレート環の光分解は、 ZrO_2 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, PZTなどのゲル膜においても観測されている。ただし、吸収バンドの位置は金属と β -ジケトンの組み合わせによって変化する。図3に、EAcAcH, AcAcHおよびベンゾイルアセトン BzAcHで修飾された Al_2O_3 ゲル膜について、それぞれの吸収バンドでの吸収強度の対数値と超高圧水銀灯からの紫外線の照射時間との関係を示す。いずれのゲル膜でも両者の間に直線関係が認められ、キレート環の光分解が一次過程であることを示している。直線の勾配は配位子に依存して $\text{BzAc} >$

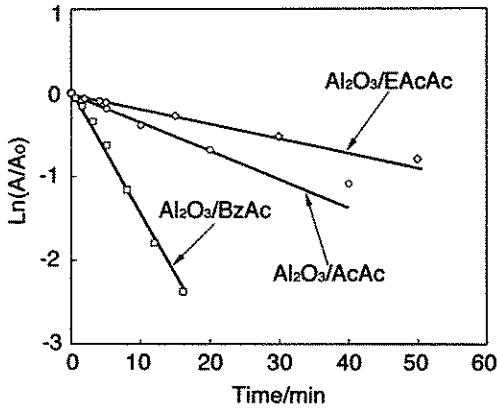


Fig. 3 Logarithmic of absorbance at the π - π^* transition bands as a function of irradiation time for Al_2O_3 gel films modified with different β -diketones.

AcAc > EAcAc の順に小さくなっており、キレート環の分解速度がこの順に遅くなる。これらのゲル膜では吸収バンドの位置が異なっており、図に示された結果は BzAc で修飾された Al_2O_3 ゲル膜が超高圧水銀灯に対して最も高い感度を有することを意味している。さらに、キレート環の分解速度はベンゾフェノンのような芳香族ケトンゲル膜に添加すると加速され、増感の可能性が見いだされている¹³⁾。

3.2 微細加工プロセス

紫外線照射によるキレート環の分解にともなう、化学修飾されたゲル膜の酸性水溶液あるいは有機溶媒に対する溶解性が変化する。したがって、ゲル膜にマスクを通して紫外線を照射、あるいはレーザーの干渉光を照射後リーチングを行うと、微細パターンを形成することができる。

(a) マスクを用いたプロセス

図4に、マスクを用いた微細加工プロセスを示す。マスクを通してゲル膜に紫外線を照射した後(a)、適当な溶液でリーチングを行うと、紫外線照射部は残存するが未照射部は溶出し、使用したマスクのネガパターンが得られる(b)。このゲル膜を 450°C 付近で熱処理して残存有機

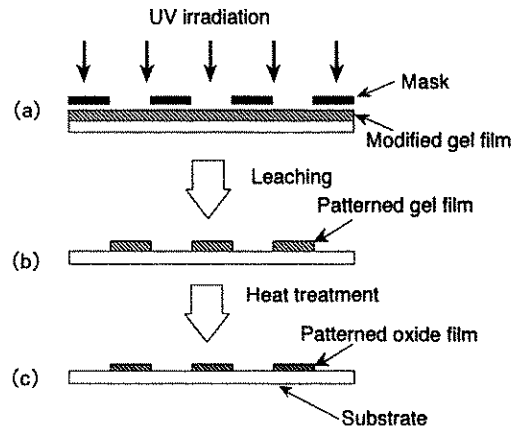


Fig. 4 Fine-patterning process using photosensitive gel films.

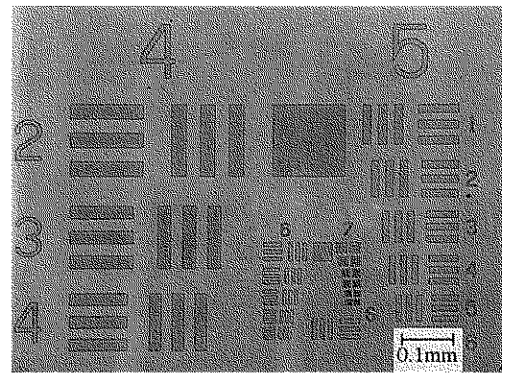


Fig. 5 SEM photograph of patterned Al_2O_3 gel film on Si using photosensitive gel film.

物を消失させ、さらに高温で密化あるいは結晶化させることにより、パターニングされた非晶質または結晶性薄膜が得られる(c)。

上記のプロセスにより、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などの単成分酸化物薄膜をはじめとして、 Al_2O_3 - SiO_2 系非晶質薄膜、PZT 強誘電体薄膜などの多成分薄膜の微細加工も可能である。微細加工された薄膜の例として、Si 基板上でパターニングされた Al_2O_3 ゲル膜の SEM 写真を図5に示す。使用したマスクの正確なネガパターンが得られている。現在この方法で得られている最小パターンは数 μm 程度であるが、次に述べる

ように、照射方法が改善されればより微細なパターンの形成が可能である。

3.3 レーザを用いたプロセス

化学修飾された Al_2O_3 ゲル膜は XeF (351 nm) や KrF (248 nm) などのエキシマレーザにも応答性を示すことが確認された。この結果を基に、位相マスクを用いて薄膜回折格子を作製した¹⁴⁾。

レーザを用いて薄膜回折格子を作製するためのセットアップを図6に示す。Si またはシリカガラス基板上に形成された光感応性ゲル膜

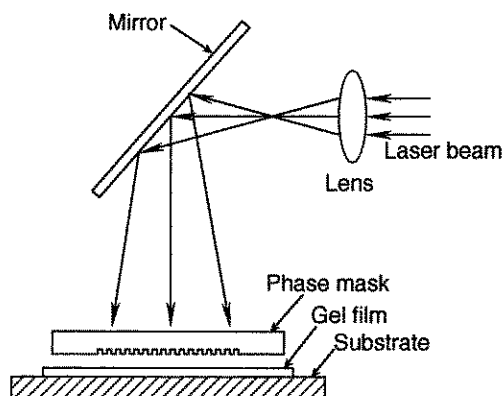


Fig. 6 Illustration of the excimer-laser irradiation system for the fabrication of thin film diffraction gratings.

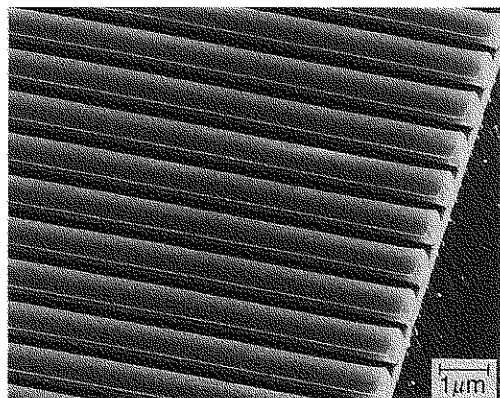


Fig. 7 SEM photograph of Al_2O_3 grating fabricated on Si using photosensitive gel film.

に、位相マスクを通してエキシマレーザを照射し、その後リーチング行くと位相マスクと同一周期の回折格子が得られる。

図7は XeF レーザを用いて Si 基板上に作製された Al_2O_3 薄膜回折格子の SEM 写真である。写真から明らかなように、周期約 $1.0\ \mu\text{m}$ の非常に均一な回折格子が形成されている。同様な回折格子はシリカガラス基板上にも形成でき、反射・透過のいずれのモードも作製が可能である。形成された回折格子の He-Ne レーザ (633 nm) に対する回折効率は、励起用エキシマレーザのパワー、熱処理等の作製条件に依存することが確認されている。現在、石英ガラス上に形成した回折格子で約 24% の回折効率 (透過モード) が得られている¹⁴⁾。

4. おわりに

以上述べたように、金属アルコキシドを β -ジケトンで化学修飾することができれば、生成するゲル膜は光感応性を示し、ゲル膜の段階で微細加工を行うことができる。この光感応性ゲル膜を用いた微細加工法はフォトリソを必要とせず、成膜の過程で直接行うことができることが特徴である。また、エキシマレーザと位相マスクの組み合わせのように、紫外線の照射方法を工夫することにより、さらに多様な微細パターンの形成が可能である。本プロセスは、ゾルゲル薄膜を電子素子や光学素子に応用するための微細加工技術として、今後の発展が期待される。

参考文献

- 1) 峠 登, 南 努, 薄膜作製応用ハンドブック, エヌ・ディー・エス, 1995, p. 468.
- 2) R. L. Roncone, L. A. Weller-Brophy, L. Weisenbach and B. J. J. Zelinski, J. Non-Cryst. Solids, 128 (1991) 111.
- 3) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Kataoka, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, Proc. SPIE Sol-Gel Optics, 1328 (1990) 62 and 71.

- 4) H. Krug, N. Merl and H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 147/148 (1992) 447.
- 5) D. J. Taylor and B. D. Fabes, J. Non-Cryst. Solids, 147/148 (1992) 457.
- 6) H. Imai, M. Yasumori, H. Hirashima, K. Awazu and H. Onuki, J. Appl. Phys., 79 (1996) 8304.
- 7) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2 (1994) 581.
- 8) K. Shinmou, N. Tohge and T. Minami, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L1181.
- 9) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, Proc. SPIE Sol-Gel Optics Ⅲ, 2288 (1994) 589.
- 10) 趙 高揚, 峠 登, 日本セラミックス協会学術論文誌, 103 (1995) 1293.
- 11) 趙 高揚, 峠 登, 高分子論文集, 53 (1996) 253.
- 12) K. Tadanaga, T. Iwami, N. Tohge and T. Minami, J. Sol-Gel Sci. Technol., 3 (1994) 5.
- 13) 趙 高揚, 峠 登, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106, (1998) (印刷中)
- 14) G. Zhao and N. Tohge, Jpn. J. Appl. Phys., (投稿中)