

ゾル - ゲルコーティング技術の基礎

関西大学化学生命工学部化学・物質工学科

幸塚 広光

Fundamentals of sol-gel coating technique

Hiromitsu Kozuka

Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

1. はじめに

材料の表面上に作製される薄膜はコーティング膜とよばれ、単独膜（それを支持する材料をもたない薄膜）と区別される。しかし、薄膜といえばコーティング膜をさすことが多い。無機薄膜（ガラス薄膜，セラミック薄膜）や，有機・無機ハイブリッド薄膜の製造法としてのゾル-ゲル法は，その全工程を常圧で行うことができるため，気相法（PVD，CVD等）と比べ，安価で簡便な方法であるといわれてきた。しかしながら，ゾル-ゲル法によって目的とする薄膜が簡単に作れるわけではなく，基礎的な事項の理解と，実験上の苦労が必要であることはいうまでもない。本稿ではゾル-ゲル法の基礎から始め，同法による無機薄膜の作製技術に関する基礎的事項を解説する。

2. ゾル-ゲル法の基礎

2.1 ゾルとゲル

ゾル（sol. 英語ではソルと発音する）は，液体を分散媒とし，固体を分散粒子とするコロイド溶液と定義され，流動性をもつ。一方，分

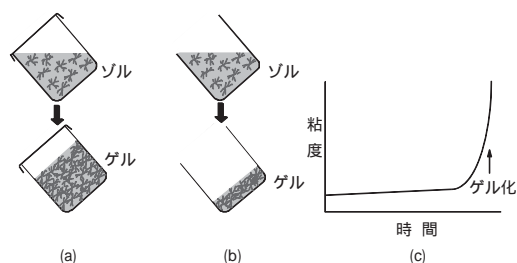


図1 ゾルのゲル化。(a) メタロキサンポリマーの成長によるゲル化。(b) 溶媒の蒸発によるゲル化。(c) ゾルの粘度の増大とゲル化。

散粒子が占める体積割合が増え，系全体にわたる支持構造が形成されるとゾルは流動性を失う（図1）。流動性を失ったものがゲル（gel. 英語ではジェルと発音する）である。ゾルがゲルに変化する現象を「ゲル化」あるいは「ゾル-ゲル転移」という。

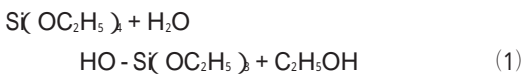
有機高分子溶液をゾルとよんでよいかどうかはやや微妙な問題であるが，有機高分子間の架橋形成を徐々に進行させると溶液は流動性を失う。この現象もゾル-ゲル転移とよばれる。ゾル-ゲル法で使われるゾルは，固体を分散粒子とするコロイド溶液と無機高分子溶液の両方を含む。

2.2 どうやってゾルをつくるのか

ゾル-ゲル法におけるゾルは，多くの場合，アルコキシド $M(OR)_n$ の加水分解によって作

製される (M は金属または半金属元素。R は CH_3 , CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ などの炭化水素基)。アルコキシドは、アルコキシル基 (OR 基) を配位子とする錯体であると考えられる。

テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) をアルコキシドの例とし、アルコキシドの加水分解によるゾルの生成について説明する。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 分子と H_2O 分子が出会うと、下式で表される加水分解反応がおこる。



この反応を立体的に表現したのが図 2 である ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が SiO_4 四面体から成り立っていることがわかる)。アルコキシドの加水分解とは、アルコキシル基 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) が水酸基 (OH) に置き換わる反応である。

加水分解された化学種 ($\text{HO}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 同士が出会うと、下式で表される脱水縮合反応がおこる。



この反応も図 2 に立体的に表現してある。縮合

反応においては 2 つの OH 基から 1 つ H_2O 分子が脱離することによって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成される。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が生じることによって 2 つの SiO_4 四面体が連結される。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をシロキサン結合とよび、また、一般に金属 - 酸素 - 金属結合のことをメタロキサン結合とよぶ。

上の例では四面体が 2 つつながったところで反応が停止するように見えるが、加水分解に用いる H_2O の量をふやせば OH 基の数はふえ、また、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ も加水分解を受けるであろうから、実際には時間とともに SiO_4 四面体がどんどんつながっていく (重合反応の進行)。このようにして、加水分解・縮合反応の進行の結果、溶液中にメタロキサン結合を骨格とする無機高分子 (メタロキサンポリマー) が生成する。

アルコキシル基は疎水性であるため、アルコキシドは水と混ざらない。そこで、実際にはアルコキシドと水の双方と混ざり合うアルコールを共通溶媒として使用する。すなわち、アルコキシドと水を別個にアルコールで希釈しておいてから、両者を混合するのである (図 3)。このようにすることによって、溶液中での均一な反応の進行が期待できる。(共通溶媒を使用しなければ、アルコキシドと水が、その界面で局所的に反応してしまう。)

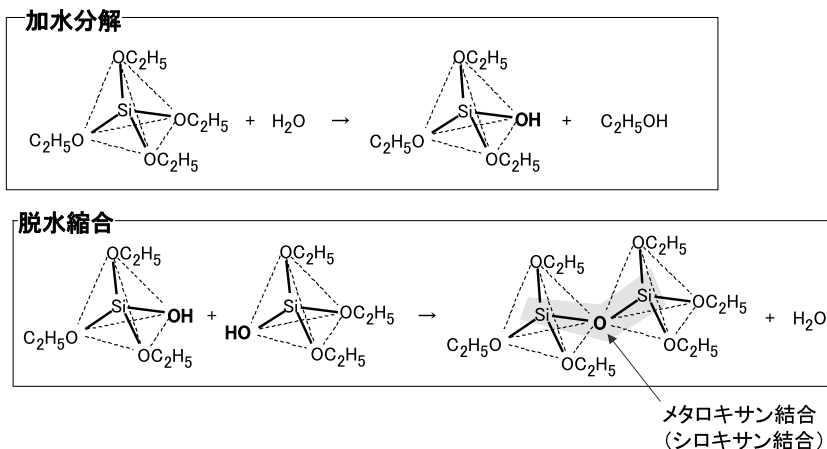


図 2 テトラエトキシシランの加水分解ならびに脱水縮合反応。

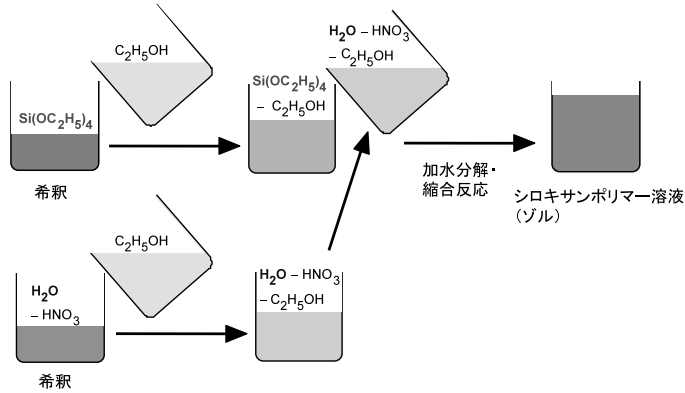


図3 アルコキシドを原料とするゾルの作製手順。

ケイ素のアルコキシドは例学的に加水分解の速度が小さく、実際には塩酸や硝酸などの酸を触媒として加えて反応させることが多い(縮合反応の触媒としてアンモニアなどの塩基を加えることもある)。ケイ素以外の金属アルコキシド(例えば $Ti(OC_3H_7)_4$ や $Zr(OC_3H_7)_4$)は、非常に大きい加水分解速度をもつため、加水分解によって酸化物や水酸化物が沈殿として析出してしまふ。これを防ぐために、アセチルアセトンや酢酸などのキレート剤を添加して反応速度を小さくする、あるいは解膠剤として高濃度の強酸を添加することが多い。

このようにして生成するメタロキサンポリマーの形状や集合状態は、水の量、触媒の種類・量、キレート剤の種類・量などの反応条件に強く依存する。

2.3 ゾルからゲルへ

密封条件下でゾルを静置しておくと、時間とともにメタロキサンポリマーの重合度が增大する。これによりポリマーが占める体積割合は増加し(図1(a)), ゾルの粘度は増大する(図1(c))。ポリマーが占める体積割合がある臨界値に達すると、ゾルの粘度は急激に増大し、ゲル化がおこる(図1(c))。

ポリマーの体積割合は、溶媒を蒸発させることによっても増大させることができる。ある程度ポリマーが成長した時点で溶媒を蒸発させて

いけば、溶媒蒸発量の増加とともにゾルの粘度は増大し、やがてゲル化する(図1(b))。

ゲル化がおこる時点で、化学反応のうへで何か特殊なことがおこると考えるのは間違いである。ポリマーが占める体積割合がある臨海値に達してゾル中に支持構造ができあがり、その結果、流動性が失われるだけである。

このようにして生成するゲルはポリマーの集合体であり、多孔体である(図4)。ポリマー間、あるいはポリマーからなる粒子間に隙間があり、その隙間は細孔とよばれる。ゲル化の時点で、細孔は溶媒によって満たされている。

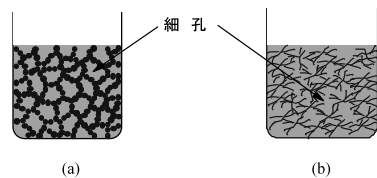


図4 ゲルの多孔性。(a) 粒子状のメタロキサンポリマーからなるゲル,(b) 鎖状のメタロキサンポリマーからなるゲル。

2.4 ゲルからガラスまたはセラミックスへ

ゲルをガラスやセラミックスに変換するためには、(1)溶媒を除去し、(2)メタロキサンポリマーに残留するOH基やOR基を除去し、(3)(多孔体ではなく、細孔のない緻密なガラスやセラミックスをつくる場合には)細孔を収縮・消滅させ、さらに、(4)(セラミックスを作る場合には)

ゲルを結晶化させる必要がある。

これら(1)~(4)は、ゲルを 500 以上の温度で熱処理することによって達成される。ゲルの熱処理によって、まず、溶媒が蒸発し、メタロキサンポリマーに残存する OH 基同士の間で縮合反応が進行し、細孔が収縮する。残存 OR 基は雰囲気中の酸素と反応して燃焼し、CO₂ ガスと H₂O ガスとして系外に出る。さらに高温にすると結晶化がおこる。目的とする生成物によっては、熱処理条件（熱処理温度、熱処理時間、昇温速度、場合によっては雰囲気）に細かい工夫が必要となる場合もある。

有機・無機ハイブリッド材料を作製する場合には、有機成分の耐熱温度が熱処理温度の上限となる。

3. ゾル - ゲルコーティング技術

3.1 ゲル膜の形成

(1) ディップコーティング

数 mPa s ~ 数十 mPa s の低粘度のゾルに基材を浸漬し、一定速度で静かに引き上げるとゲル膜が得られ、この方法をディップコーティングという（図 5 (a)）。基材に引きずり上げられるゾル層からは溶媒が蒸発し、それにより基材表面上でのゲル化が達成される。

ディップコーティングは、大面積のコーティングや、曲面へのコーティングが可能である点に特長があるが、過剰のゾルを必要とする点が短所である。

(2) スピンコーティング

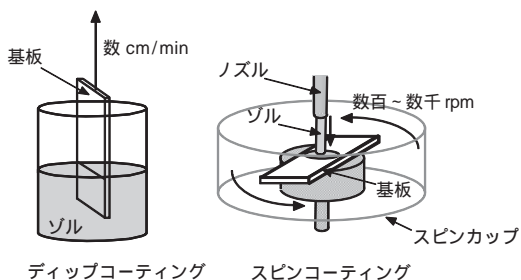


図 5 コーティング方法。

回転する基材表面の回転中心位置にゾルを供給することによってゲル膜が得られ、この方法をスピンコーティングという（図 5 (b)）。この方法でのゲル膜の形成は、遠心力による基材上でのゾルの展開 (spin-up), 遠心力による過剰量のゾルの基材から脱離 (spin-off), 溶媒の蒸発 (evaporation) の 3 段階を経て実現される¹⁾。溶媒が高沸点である場合を除き、ゲル膜の形成は、ゾル供給後数十秒以内に完了する。

スピンコーティングは、少量のコーティング液でコーティングが可能である点で有利であるが、曲面上へのコーティングができないと点で不利である。

3.2 ゲル膜の熱処理

ガラス薄膜やセラミック薄膜を作製する場合には、ゲル膜をゆっくり昇温するよりも、所定温度に設定した電気炉中に投入するなどの方法によって急速に加熱する方が亀裂発生や剥離を生じにくい（これは、大きい速度で昇温した方が、膜の面内方向に発生する引張応力が小さくなるからである²⁻⁵⁾）。ただし、ゾルが高沸点の溶媒を含む場合には、100~200 の温度で予備的に熱処理する方が亀裂発生を回避しやすい。

近年、単結晶シリコン上に誘電体薄膜を作製するに際して、RTA (rapid thermal annealer, 近赤外線集光加熱炉) が熱処理炉として多用されている。しかし、RTA が急速加熱を特徴とする加熱炉であるとの認識を、筆者は誤ったものだと考えている（所定温度に設定した電気炉中にゲル膜を投入するだけで十分大きい昇温速度が得られるので）。RTA の特徴はむしろ、基材であるシリコンに近赤外線が吸収され、その結果、基材側からの加熱が実現する点にある。

いずれにしても、一般化された熱処理条件というものはなく、ゾルの性質や作製しようとする膜の種類に適した条件を探す必要がある。

4. 膜厚の制御

ディップコーティングによって作製される薄膜の厚さ t は、ゾルの粘度 η 、基材引き上げ速度 v が大きいほど大きくなり、

$$t = k \eta^m v^{-n}, \quad m = 0.5 \sim 0.6 \quad (3)$$

$$n = 0.5 \sim 0.7$$

なる関係をもつ⁶⁾(基材をゆっくり引き上げた方が膜が厚くなると思われがちであるが)。通常、数 cm/min 程度の速度で基材を引き上げることが多い。また、基材引き上げ時に振動を与えたり、一定でない速度で基材を引き上げると、膜厚の均一性が確保できない。

スピンドコーティングにおいては基板回転の角速度 ω が大きいほど膜厚 t は小さくなり、

$$t = k \omega^{-1/3} \eta^{2/3} \quad (4)$$

なる関係が成り立つ⁶⁾。

以上のように、ディップコーティングやスピンドコーティングを用いた場合、ゾルの粘度、基板引き上げ速度、基板回転速度を制御することによって膜厚が制御できる。

液体の粘度は温度上昇とともに低下する。したがって、コーティング時のゾルの温度が異なれば、膜厚は異なったものになってしまう。また、アルコキシドの加水分解・重合反応によって作製されるゾルは反応途上にあり、そのため、一般にゾルの粘度は時間とともに増大する(図1)。このことも、実験室で膜厚の再現性を確保する上で留意すべきである。

5. 薄膜と基材の密着性

基材がガラスやセラミックスである場合、膜と基材は M-O-M なる化学結合により密着する(図6)(ここで M, M はそれぞれ膜と基材中の金属原子である)。基材が金属材料であったりシリコンのような半導体材料である場

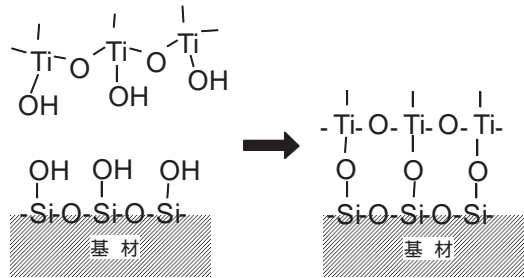


図6 厚膜化のための繰り返しコーティング。

合でも、基材表面の薄い酸化層を介して M-O-M 結合が形成される。

基材表面が汚染されていると M-O-M 結合の形成が妨げられ、膜と基材の密着性が確保されない。そこで、洗剤やアセトンによる洗浄、酸あるいはアルカリによる基材表面のエッチング、アルコールや純水によるリンスと超音波洗浄などを組み合わせて基材表面を洗浄するのが一般的である。基材を 500 °~600 ° の温度で熱処理して残留有機物を分解除去するのも効果的である。

6. 亀裂発生と剥離の問題

ゲル膜が厚すぎると熱処理過程で亀裂発生や剥離がおこる。ゲル膜の作製と熱処理からなる1回のコーティング操作によって亀裂発生や剥離を伴うことなく達成できる最大の膜厚はしばしば限界厚さとよばれるが、シリカ薄膜(限界厚さ 0.5 μm 程度)を例外として、酸化物セラミック薄膜の限界厚さは 0.1 μm 以下である。0.1 μm 以上の膜厚が必要である場合、実験室では、1回のコーティング操作で達成される膜厚を 0.1 μm 以下に抑え、ゲル膜の作製と熱処理を繰り返して膜を積層し、厚膜化する(図7)。

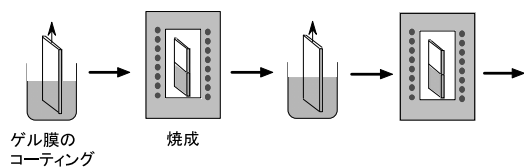


図7 基板と膜の結合。

筆者らは、ゲル膜の昇温過程における面内応力のその場測定を行い、亀裂発生・剥離の原因は、昇温過程で膜の面内方向に発生する（数百MPaにも及ぶ）引張応力にあることを明らかにしている³⁻⁵。Si(OC₂H₅)₂溶液への三官能性CH₃Si(OC₂H₅)₂の導入⁷、アルコキシド溶液へのキレート剤^{8,9}やポリビニルピロリドン^{3,4,10,11}の導入によって限界厚さが大きくなることが報告されており、これらのいずれもが応力の発生を抑制する³⁻⁵。ただし、応力発生の抑制と気孔率の低減が両立できるかどうかについては問題が残っている。

7. ゾル-ゲル法は簡便なコーティング法か。また、ゾル-ゲル法という言葉について

「ゾル-ゲル法は安価で簡便なコーティング法である」といわれるが、目的とする薄膜を苦勞せずに作製できるわけではない。目的物に応じてゾル調製条件、成膜条件、熱処理条件を最適化せねばならず、一方、プロセス上のパラメータの数が多いため、試行錯誤だけに頼るわけにもいかない。具体的方法について論文を読み、実績のある研究者と相談することは有効であるが、それでも条件の最適化のために実験に汗を流す必要がある。そして、ゾル-ゲル法の科学に関して深い知識をもっていた方がまちがいなくベターである。

ところで、溶液をコーティング液とする薄膜作製法として、CSD(chemical solution deposition)法、MOD(metal organic decomposition)法などの名称をよく目にする。これら以外にも塗布法、塗布熱分解法などの名称も目に触れる。ゾル-ゲル法を含め、これらの名称に明確な定義があるわけではなく、また、これらの方法の違い(があったとして)を議論しても有益な結論は出てこない。

成膜過程がゾル-ゲル転移を経由していればゾル-ゲル法とよんでよいと筆者は考えていた。例えば、硝酸塩や塩化物などの金属塩のジ

エチレングリコール溶液を使って薄膜をつくる場合、溶液中あるいは熱処理前の薄膜中に金属-酸素-金属結合は形成されないが、基材上のゾル層から溶媒が蒸発し、ゾル層が流動性を失う現象はゾル-ゲル転移としか呼びようがない。しかしながら、ゾル-ゲル法を「アルコキシドの加水分解・縮合反応によるメタロキサンポリマーの生成を経由するもの」に限定するのが常識となりつつあり、それはそれで構わないと思う。むしろ、目の前にしているゲルが、メタロキサンポリマーを骨格とするものであるのか、有機分子によって金属原子が架橋されたものであるのか等を峻別することが大切である。

これらの方法による薄膜の作製に関し、筆者は以下のようなキーワードを組み合わせて文献検索を行うことにしている。(sol-gel or CSD or chemical-solution-deposit* or MOD or metal-organic-deposit* or dip-coat* or spin-coat*) and (film* or coat*)。こうすることにより、文献をほぼ遺漏無く検索できる。

文献

- 1) L.E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121, 717 (1988).
- 2) T. Kurisu and H. Kozuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2453 (2006).
- 3) H. Kozuka, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Vol. 1* edited by S. Sakka, Kluwer Academic Publishers, Norwell, U.S.A., 2005, pp. 247-287.
- 4) H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 40, 287 (2006).
- 5) 幸塚広光, *マテリアルインテグレーション*, 20(01), 28 (2007).
- 6) 作花済夫, *ゾル-ゲル法の応用*, 第5章, アグネ承風社 (1997).
- 7) P. Innocenzi, M.O. Abdirashid and M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 3, A7 (1994).
- 8) Y. Ohya, S. Itoda, S. T. Ban and Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, 41, 270 (2002).
- 9) H. Schmidt, G. Rinn, R. Naß and D. Sporn, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 121, 743 (1988).
- 10) H. Kozuka and M. Kajimura, *Chem. Lett.*, 1029 (1999).
- 11) 幸塚広光, *セラミックス*, 37, 143 (2002).