ベンゾイルアセトンで化学修飾されたゲル膜の光分解による Al₂O₃ 薄膜のパターニング

趙 高揚・峠 登

近畿大学理工学部金属工学科, 577 東大阪市小若江 3-4-1

Fine Patterning of Al₂O₃ Thin Films by the Photolysis of Gel Films Chemically Modified with Benzoylacetone

Gaoyang ZHAO and Noboru TOHGE

Department of Metallurgical Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577

[Received May 24, 1995; Accepted August 24, 1995]

The effects of UV-irradiation on the properties of Al₂O₃ gel films obtained from Al(O-*sec*-Bu)₃ chemically modified with benzoylacetone have been studied. These gel films showed an optical absorption band at around 325 nm characteristic of the π - π^* transition in the chelate ring. The irradiation of UV-light of 365 nm on the gel films dissociated the chelate ring and simultaneously decreased the solubility of the gel films in acetone solutions containing HNO₃. This finding was successfully applied to the fine patterning of Al₂O₃ films. The gel films were irradiated with UV-light and then leached in HNO₃-acetone solutions, followed by the heat treatment at 400°C to form finely patterned Al₂O₃ films on a variety of substrates.

Key-words : Sol-gel process, Chemical modification, Photolysis, Fine patterning, Al₂O₃, Thin films.

1. 緒 言

ゾル-ゲル法は酸化物薄膜を得るうえで非常に有用な手法である。しかし、ゾル-ゲル法において出発原料として一般に用いられる金属アルコキシドの多くは、水に対する反応性が高く、コーティングのための均一なゾルを得るのが困難である。この欠点を克服するための一つの方法として化学修飾法が盛んに研究されている^{1)~5)}。金属アルコキシドを溶媒中で β -ジケトンとを反応させると、アルコキシ基の一部が β -ジケトナトで置換され、加水分解に対して安定なキレート環が形成される。このように反応性の高い金属アルコキシドを化学修飾すると、加水分解・重縮合反応が抑制されるため、ゾル-ゲル法による薄膜の作製を大気中で行うことができるようになる。これまで、化学修飾法により種々の薄膜が作製されている^{2),6),7)}。

一方、著者らは最近、 β -ジケトンで化学修飾した金属アルコキシドから得られるゲル膜に紫外線を照射すると、キレート環が分解され、それと同時にアルコールあるいは酸性水溶液に対するゲル膜の溶解性が変化することを見だし、この現象を利用した薄膜の新しい微細パターニング技術を開発した^{8)~10)}。このようなゲル膜の光分解を利用した微細パターニング技術では、スタンパーを用いる方

法^{11)~14)}とは異なり、光学用のみならず電子素子用酸化物薄膜もパターニングすることができる。この方法によるZrO₂, TiO₂ 薄膜などの微細パターニングについては既に報告したが^{8),9)}, Al₂O₃ 薄膜の微細パターニングについては十分検討されていなかった¹⁰⁾。それは、Al-アルコキシドの化学修飾剤として最も適しているアセト酢酸エチル EAcAcH を用いた場合、得られるゲル膜はキレート環の π - π^* 遷移による吸収バンドを270 nm 付近に有し、高圧水銀灯では励起効率が悪いためである¹⁰⁾。しかし、ベンゾイルアセトン BzAcH を修飾剤として用いると、金属アルコキシドに対する安定化能は高くないが、キレート環による吸収バンドは長波長側にシフトし、高圧水銀灯による励起効率の向上が期待される⁸⁾。

本研究では、ベンゾイルアセトン BzAcH で化学修飾された Al(O-*sec*-Bu)₃ から得られる Al₂O₃ ゲル膜について、光吸収スペクトル及び溶解性に対する紫外線の照射効果を調べ、Al₂O₃ 薄膜の微細パターニングの可能性を検討した。更に、紫外線の照射効果と比較するために、光吸収スペクトルに対する熱処理の効果も検討した。

2. 実験方法

化学修飾された金属アルコキシドからの Al₂O₃ ゲル膜の作製手順を図1に示す。コーティング溶液の作製には、出発原料としてアルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド Al(O-*sec*-Bu)₃ (関東化学製) と化学修飾剤にベンゾイルアセトン C₆H₅COCH₂COCH₃ (和光純薬工業製) BcAcH を用い、

Fig. 1. Preparation procedure of Al₂O₃ gel films from Al(O-*sec*-Bu)₃ modified with BzAcH.

溶媒にはイソプロピルアルコール *i*-PrOH (和光純薬工業製) を用いた。 *i*-PrOH で希釈した $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ に BzAcH を加えて室温で3時間かくはんし、十分に反応させた。 *i*-PrOH 溶媒中では化学修飾剤 BzAcH の溶解度が低いために、本研究では $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ と BzAcH のモル比は2:1とした。得られた溶液を用いて、ディッピング法により各種の基板にコーティングを行った。基板としては、UV-可視吸収スペクトルの測定には石英ガラスを、微細パターン作製にはソーダ石灰ガラスと Si ウエハを用いた。先に述べたように、 BzAcH の $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ に対する安定化能は高くないため、化学修飾された金属アルコキシドを積極的に加水分解しなかっただけでなく、コーティング溶液の調製からコーティングまでのすべての操作を、相対湿度30%以下のグローブボックス中で行った。

コーティングしたゲル膜を50°Cで1h乾燥した後、大気中で紫外線照射を行った。紫外線照射用の光源には高圧水銀灯 (ウシオ電機製, UIS-25102, 250 W) を使い、硫酸銅水溶液フィルター ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 g/l) と色ガラス (東芝硝子製, UV-D33S) を通して、波長365 nm 付近の紫外線を照射した。紫外線照射と比較するためのゲル膜の熱処理は、大気中200°Cで行った。ゲル膜の光吸収スペクトルは分光光度計 (島津製作所製, UV-2100PC) で、膜厚は表面粗さ計 (小坂研究所製, SE-2300) で測定した。また、条件を変化させたときのパターニング特性は、表面粗さ計及び電子顕微鏡を用いて検討した。

3. 結果及び考察

3.1 光吸収スペクトルの変化

$\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ を *i*-PrOH 中で BzAcH と反応させると、次式のようにアルコキシ基の一部が BzAc で置換され、キレート環が形成される²⁾。

このように化学修飾された金属アルコキシドから得られた Al_2O_3 ゲル膜の光吸収スペクトルと、このゲル膜に365 nm 付近の紫外線を照射したときのスペクトルの変化を図2に示す。図から明らかのように、乾燥したゲル膜は325 nm と250 nm 付近にそれぞれ吸収バンドを有する。325 nm 付近の吸収バンドは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜中のキレート環の π - π^* 遷移に起因する。この吸収バンドは、 BzAcH 自身の吸収バンド (310 nm) と比べても長波長側に15 nm シフトしており⁸⁾、 BzAcH はゲル膜中でもキレート環を形成したままであることを示している。更に EAcAcH で修飾した場合¹⁰⁾ と比較すると、フェニル基の電子吸引効果により約55 nm 長波長側に位置している。325 nm 付近の吸収バンドの強度は、紫外線の照射時間とともに徐々に減少し、12 min 程度の照射で吸収バンドが

Fig. 2. Change in optical absorption spectra with UV-irradiation (365 nm) for Al_2O_3 gel films modified with BzAcH .

Fig. 3. Change in optical absorption spectra with heat treatment at 200°C for Al_2O_3 gel films modified with BzAcH .

ほぼ完全に消失する。これは、紫外線照射によってキレート環が分解されていることを示している。一方、250 nm 付近の吸収バンドは BzAcH のフェニル基による吸収である¹⁵⁾。紫外線照射によって、この吸収バンドの強度も減少するが、230 nm 付近に新しい吸収バンドが現れる。このような吸収バンドの変化に対応する構造変化の詳細はまだ明確ではないが、紫外線照射によってフェニル基は分解せず、フェニル基の結合状態が変化するためと考えられる。

紫外線照射の場合と比較するために、200°Cでの熱処理による光吸収スペクトルの変化を図3に示す。325 nm 付近の吸収バンドの変化の様子は紫外線照射の場合と大体同じであるが、その速度は紫外線照射の場合よりかなり遅い。一方、250 nm 付近の吸収バンドの変化は紫外線照射の場合と異なる。熱処理の場合、この吸収バンドの強度は325 nm 付近の吸収バンドと同様に一様に減少する。これは熱処理によってフェニル基も分解されることを示唆している。したがって、紫外線照射でも熱処理でもゲル膜中のキレート環は同じように分解されるが、その分解過程の細部は少し異なっていると考えられる。

図4に、325 nm における吸光度の対数値を紫外線の照射時間あるいは熱処理時間の関数として示す。図より、吸光度の対数値は、いずれの場合も時間に対してほぼ直線的に減少することが分かる。この結果は、紫外線照射及び熱処理による π - π^* 遷移バンドの消失、すなわちキレート環

Fig. 4. Intensity of the optical absorption band at 325 nm as a function of irradiation time of UV-light or heat treatment time for Al_2O_3 gel films.

の分解が、いずれの場合も膜中に残存するキレート環の濃度に一次的に依存することを示している。しかし、紫外線照射の場合の分解速度は 200°C における熱処理より18倍程度速い。これは、BzAcのキレート環の分解に対して紫外線照射が効果的であることを示している。更に、化学修飾剤としてBzAcHを用いることにより、高圧水銀灯による π - π^* 遷移の励起を効率的に行うことができるようになったといえる。

3.2 紫外線照射による溶解性の変化

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜に紫外線を照射すると、光吸収スペクトルだけでなく、特定の有機溶媒に対するゲル膜の溶解性も変化した。図5に、ゲル膜の溶解性に対する紫外線照射の影響を調べるための実験手順を示す。まず、くし形の金属製マスクを通して $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ ゲル膜に紫外線を照射し(a)、次に、種々の溶液中でリーチングを行った。今回のゲル膜では、リーチング液にアセトンを用いると、紫外線を照射した部分は溶解せずに残っているが、未照射部分は完全に溶解することを見いだした(b)。

紫外線照射によってゲル膜の溶解性が変化することは、 ZrO_2/AcAc 系や TiO_2/BzAc 系でも既に見いだしている^{8)~10)}。しかし、修飾剤として同じBzAcHを用いても、今回の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜の溶解挙動は TiO_2/BzAc 系とは少し異なっている。未照射の TiO_2/BzAc 系ゲル膜

は、イソプロピルアルコールのようなアルコール系の溶媒に溶解するが、紫外線照射によって不溶化した^{8),10)}。一方、今回の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜の場合は、イソプロピルアルコール、メタノール、あるいはエタノールのようなアルコール系の溶媒には紫外線照射の有無にかかわらず溶解せず、アセトンを用いたときに照射部と未照射部で溶解性に差が見られた。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系と TiO_2/BzAc 系ゲル膜の構造の違いを示しているものと考えられる。

更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜をリーチングする場合、アセトンに少量の硝酸を加えるとリーチング速度を加速できることを見いだした。厚さ約 $0.25\ \mu\text{m}$ のゲル膜において、紫外線の未照射部分を完全に溶解するためには、アセトンのみの場合は30 min程度を要したが、1.2 vol%の硝酸を含むアセトンの場合は1 minで十分であった。しかし、同じ硝酸を含むリーチング液に対して、40 min紫外線を照射したゲル膜を完全に溶解させるためには3.5h必要であり、紫外線を照射したゲル膜は高い耐酸性を示した。紫外線照射によってアセトン溶液に対する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜の溶解度が変化することは、紫外線照射でゲル膜の構造が大きく変化することを示唆している。

図5において、リーチング後に残留するゲル膜の厚さは約 $0.25\ \mu\text{m}$ である(b)。このゲル膜を大気中、 400°C で20 min熱処理すると、厚さが約 $0.1\ \mu\text{m}$ となった(c)。このような熱処理による比較的大きな膜厚の減少は、残存有機物の消失と緻密化のためである。

3.3 Al_2O_3 薄膜のパターニング

紫外線照射による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ ゲル膜の硝酸-アセトン溶液に対する溶解度の変化を利用して、微細パターニングを行った。そのプロセスは、基本的には図5に示した手順と同じである。まず、Si基板上的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ ゲル膜に、より微細なパターンを有するガラス製のマスクを通して紫外線を40 min照射した。次に、1.2 vol%の硝酸を含むアセトン中で1 minリーチングを行った。このようにしてパターニングされたゲル膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図6に示す。写真から明らかなように、幅約 $10\ \mu\text{m}$ 、間隔約 $5\ \mu\text{m}$ の長方形の Al_2O_3 のパターンが形成されている。これは、使用したマスクのネガパターンと

Fig. 5. Experimental procedure to demonstrate the effect of UV-irradiation on the solubility of modified gel films. (a) UV-irradiation, (b) line profile of leached gel film and (c) line profile of heat-treated Al_2O_3 films.

Fig. 6. SEM photograph of patterned Al_2O_3 film on Si substrate. The bar in the photograph shows $10\ \mu\text{m}$.

なっている。このゲル膜を 400°C で20 min 熱処理することにより残留有機物が分解され、パターニングされた Al_2O_3 薄膜が得られた。同じようにして、ソーダ石灰ガラス基板にも Al_2O_3 の微細パターンを形成することができた。上記の熱処理条件で得られる Al_2O_3 薄膜は、X 線的に非晶質であった。

以上のように、BzAcH で化学修飾した Al-アルコキシドを出発原料に用いると、紫外線照射により Al_2O_3 薄膜をパターニングできることが明らかとなった。

4. 総 括

BzAcH で化学修飾した $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ から得られた Al_2O_3 ゲル膜について、光吸収スペクトルや溶解性に対する紫外線の照射効果を調べた。更に、これらを基に Al_2O_3 薄膜のパターニングプロセスを検討した結果、以下のような知見を得た。

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜は、BzAc のキレート環の $\pi-\pi^*$ 遷移に特徴的な吸収バンドを325 nm 付近に示した。この吸収バンドは365 nm 付近の紫外線照射によって消失し、キレート環の分解が示唆された。更に、その分解過程は一次反応であった。

(2) ゲル膜中のキレート環は、 200°C の熱処理によっても分解された。しかし、紫外線照射による分解速度は熱処理よりかなり速く、光分解の効率の高さが示された。

(3) 紫外線照射によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BzAc}$ 系ゲル膜のアセトン、あるいは HNO_3 -アセトン溶液に対する溶解性は著しく減少した。更に、この現象を利用すると、 Al_2O_3 薄膜の微細パターニングが可能であることが明らかに

なった。

謝 辞 本研究の一部は、文部省科学研究費 (No. 05453081)、ならびに日本私学振興財団及び近畿大学環境科学研究所の助成金によって行われたものである。

文 献

- 1) J. C. Debsikbar, *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 231-40 (1986).
- 2) H. Uchihashi, N. Tohge and T. Minami, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 396-99 (1989).
- 3) F. Babonneau, L. Courty and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 153-57 (1990).
- 4) Y. Abe, T. Gunji, Y. Kimata, M. Kuramata, A. Kaşgöz and T. Misono, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 21-25 (1990).
- 5) R. Nass and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 329-33 (1990).
- 6) N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 67-71 (1991).
- 7) N. Tohge, E. Fujii and T. Minami, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **5**, 356-59 (1994).
- 8) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 581-85 (1994).
- 9) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1181-84 (1994).
- 10) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, *SPIE Proc. Sol-Gel Optics III*, **2288**, 589-98 (1994).
- 11) N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, Y. Matsuno, S. Katayama and Y. Ikeda, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 501-05 (1988).
- 12) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Kataoka, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, *SPIE Proc. Sol-Gel Optics*, **1328**, 62-70, 71-79 (1990).
- 13) R. L. Roncone, L. A. Weller-Brophy, L. Weisenbach and B. J. J. Zelinski, *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, 111-17 (1991).
- 14) H. Krug, N. Merl and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 447-50 (1992).
- 15) P. R. Singh and R. Sahai, *J. Indian Chem. Soc.*, **46**, 945-50 (1969).