光感応性ゲル膜の微細 パターンニングへの応用

峠 登 近畿大学理工学部
Noboru TOHGE

1. はじめに

無機骨格への有機官能基の導入は、新規な機能を有するハイブリッド材料を作製するための有望な方法の一つである。ガラスやセラミックスの低温合成法であるゾル-ゲル法において、有機物で修飾された金属アルコキシドを出発原料として用いると、多様な無機/有機ハイブリッド材料を作製できる。

筆者らは最近、 β -ジケトン類で化学修飾した金属アルコキシドから生成するゲル膜が光感応性を有し、紫外線照射によってゲル膜の溶解度が変化することを見いだした¹⁾。さらに、この現象を応用すると薄膜の微細パターンニングができることを明らかにした^{2), 3)}。このプロセスでは、フォトレジストを必要とせずに酸化物薄膜を直接パターンニングできる一方、パターン化された無機薄膜をレジスト膜として使用することも可能である。以下に、光感応性ゲル膜を応用した新規なパターンニングプロセスについて紹介する。

2. ゾル-ゲルプロセス

金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M : 金属, R : アルキル基, n : 金属の酸化数) をアルコール中で加水分解すると引き続いて重縮合反応が起こり、無機高分子が均一に分散したゾルが得られる。このゾルを適当な方法でコーティングすれば、各種基板上にゲル膜を形成することができる。さらに、このゲル膜を熱処理することにより、ガラスあるいはセラミックス薄膜が得られる。

ゾル-ゲルプロセスにおいて、出発原料が Si のアルコキシドの場合は、加水分解を促進させるために酸などの触媒を必要とする。しかし、他の大部分の金属アルコ

キシドは極めて反応性が高く、均一なゾルを得るためには、その反応性を制御する必要がある。

3. 化学修飾

金属アルコキシド $M(OR)_n$ は一般に、 β -ジケトン類と容易に反応する⁴⁾。例えば、アセチルアセトン $AcAcH$ は金属アルコキシドの OR 基の一部と置換し、 $AcAc$ が M にキレート結合した化合物 $M(OR)_{n-x}(AcAc)_x$ が生成する。

$M(OR)_n + xAcAcH \rightarrow M(OR)_{n-x}(AcAc)_x + xHOR$ (1)
キレート結合は加水分解に対して安定であるので、化学修飾された金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応は、反応する OR 基の数の減少と立体障害によって抑制される。この化学修飾法は、 $Zr(OR)_4$, $Ti(OR)_4$, $Al(OR)_3$ などの反応性の高い金属アルコキシドを安定化する方法として非常に効果的である。

4. 化学修飾されたゲル膜への光照射効果

化学修飾された金属アルコキシドから生成するゲル膜

図1 AcAcHで化学修飾された ZrO_2 ゲル膜に紫外線(波長 300 nm)を照射したときの吸収スペクトルの時間変化³⁾

暗い部分が TiO_2 、明るい部分が Si 基板。図中のバーは $100\mu\text{m}$ を示す。

図2 Si 基板上でパターンニングされた TiO_2 薄膜の SEM 写真²⁾

には、修飾剤である β -ジケトンが残存するため、キレート結合の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する特徴的な吸収バンドが紫外領域に存在する。この吸収バンドに対応する紫外線をゲル膜に照射すると、吸収強度は大きく変化する。

紫外線照射による吸収スペクトルの変化の例として、 AcAcH で修飾した ZrO_2 ゲル膜に 300 nm 付近の紫外線を照射したときの結果を図1に示す。このゲル膜(膜厚約 $0.1\mu\text{m}$)は 300 nm 付近に吸収バンドを有し、バンドの強度は紫外線の照射時間と共に減少して、5分程度の紫外線照射(強度約 150 mW/cm^2)ではほぼ消失する。このことはゲル膜中のキレート結合が $\pi-\pi^*$ 遷移の励起によって切断されることを示唆している。同様の現象は、ベルゾイルアセトン BzAcH で化学修飾した TiO_2 ゲル膜でも観測される。しかも、 BzAcH を修飾剤として用いると、吸収バンドを 350 nm 付近にまでシフトさせることができ、 Hg の 365 nm を励起光として使用することができる。

一方、紫外線の照射はゲル膜の他の特性の変化も引き起こす。例えば、 AcAcH で修飾した ZrO_2 ゲル薄膜は、乾燥しただけの状態では $\text{pH}=2\sim3$ 程度の酸に溶解するが、紫外線を照射すると溶解しなくなる。また、 BzAcH で化学修飾した TiO_2 ゲル膜は、未照射状態ではアルコールに可溶であるのに対して、紫外線照射によって不溶化する。これらの現象は、紫外線照射がゲル膜の構造を大きく変化させることを示している。

5. 微細パターンニングプロセス

紫外線照射によるゲル膜の溶解度の変化を利用すると、薄膜の微細パターンニングが可能である。すなわち、 β -ジケトンで化学修飾したゲル膜にマスクを通して紫外線を照射し、適当な溶液でリーチングを行う。このパターン化されたゲル膜を熱処理し、残存する有機物を除去するとともに、膜を密化させるとパターン化された酸化物薄膜が得られる。図2に、Si基板上にパターン化された TiO_2 薄膜のSEM写真を示す。パターンは使用したマスクの正確なネガパターンとなっている。この方法は、 ZrO_2 や TiO_2 などの単成分酸化物薄膜のみならず、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT) など、これらの酸化物をベースとする多成分系薄膜の微細パターンニングにも適用できる⁵⁾。

6. おわりに

ゾル-ゲル法は大面積の薄膜を作製するのには適しているが、微細パターンニングを行うのが困難である。しかし、新しいプロセスでは、製膜時に加工を行うことができ、製膜後に加工を行う場合に比べて工程が簡略化できる。さらに本プロセスは、反応性の高い金属アルコキシドを安定化すると同時に微細パターンニングを実現している点、および、 β -ジケトンの種類により、使用する光源に合わせて吸収バンドの位置をある程度変化させられる点が特徴である。

この光感応性ゲル膜は、ゾル-ゲル法による無機/有機ハイブリッド材料の新しい応用の可能性を示すものとして期待される。

文 献

- 1) N. Tohge, K. Shinmou, T. Minami: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 581 (1994)
- 2) K. Shinmou, N. Tohge, T. Minami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1181 (1994)
- 3) N. Tohge, K. Shinmou, T. Minami: *SPIE Proc. Sol-Gel Optics III*, 2288, 589 (1994)
- 4) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, G. P. Ganur: *Metal Alkoxides*, Academic Press (1978), p. 209
- 5) 峠 登, 新毛勝秀, 南 努: 日本セラミックス協会 1994 年会予稿集, p. 512

峠 登

近畿大理工学部金属工学科・教授、
工博、専門=無機材料化学
1971年阪府大工学部応用化学科卒、
1974年大学院工学研究科電気工学専
攻修士課程修了、同年阪府大助手、
1986年講師、1989年助教授、1993
年より現職。