ゾルゲル法によるガラスの作製*

牧 田 研 介**

Glass making by sol-gel process

Kensuke MAKITA

1. は じ め に

金属アルコキシドを出発原料としてガラスあるいはセラミックスを作製するいわゆるゾルゲル法は、気相合成法や超急冷法とならぶニューガラスなどの機能性材料の新しい合成法として、近年非常に注目をあびている。このゾルゲル法は低温合成法とも呼ばれ、条件をよく選べばガラスを熔融法にくらべてはるかに低い温度で合成し、セラミックスを従来の原料を用いる方法にくらべてはるかに低い温度で焼結・緻密化することができるという優れた特徴を持っており、実際すでにガラスやセラミックスのファイバーあるいは各種の機能性コーティング膜製造に利用されている。本稿では、特にニューガラスの新合成法としてのゾルゲル法を概説し、さらに薄膜コーティングの分野で筆者らが行なっているものについて具体例を紹介する。

2. ゾルゲル法の概要

2.1 プロセスの概要

ゾルゲル法は、金属アルコキシドにアルコールなどの溶媒、加水分解のための水、さらに触媒として酸（例えば HCl など）やアルカリ（例えば NH_4OH など）を微量加えて室温付近で加水分解・脱水縮合させてゾルとし、さらに反応をすすませてゲル化し、このゲルを加熱してガラスや多結晶体を作製する方法である。バルク、繊維もしくはコーティング膜など希望の形状の製品は、このゲル化の際にそれぞれ所定の成形処理を行なって前駆体ゲルを作製し、これを最適条件で加熱することによって得ることができる。図1に代表的な金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を例にとって、工程のフローを示す。

SiO_2 ガラスは、アルコキシド溶液を加水分解して得られたゾルを、所定形状の離型性の良い容器に流し込みゲル化させる。このゲルを充分乾燥させ型からはずし、さらに $800\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で焼成することによって得ることができる。 SiO_2 ガラスファイバーは、得られたゾルの粘性が増し紡糸に適した粘度（ $10\sim$ 数百ポイズ）になった時点で種々の紡糸操作を行なってゲルファイバーを作製し、これを乾燥した後 800°C 程度の温度域で焼成することによって得ることができる。 SiO_2 ガラスコーティング膜は、アルコキシド溶液調製後の粘度が低い時点（数センチ～数十センチポイズ）で、溶液中にコーティングしたい基板（例えばガラス、セラミックス、金属など）を浸漬し、一定速度で引き上げ、その後この基板を 500°C 付近で短時間加熱することによって得ることができる。

製品の形態としてはこれらの他に、セラミックスの

図1 テトラエトキシシランを出発原料としたシリカガラス製品の作製工程のフロー

* 平成2年6月21日 本会第84回例会において発表

** セントラル硝子(株)テクニカルセンター
平成2年5月14日受理

図2 触媒の違いとゾル～ゲル～ガラスの変化

シート¹⁾、セラミックス焼結体用原料粉末²⁾、有機—無機複合体³⁾、機能性高分子ドープゲル⁴⁾などがある。

2.2 金属アルコキシドの反応

1) ゲル化：一連のアルコキシド溶液のゲル化反応は、次のように表わすことができる（テトラアルコキシシランの場合）⁵⁾。

加水分解反応では

式(1)のようにアルコキシシラノールが生成する。

このアルコキシシラノールは、さらに式(2)～(4)に示すように加水分解、重合、脱水縮合を繰り返しながら

水とアルコールとを遊離し徐々に収縮固化し、最終的に固いゲルとなる。このゲル中には、すでにシリカガラスの骨格と同じ $\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdots$ のポリシロキサン結合が形成されている。

ただし、ここで得られるゲルは、出発溶液が酸性か塩基性かでその構造がやや異なっている。

酸性溶液の場合には、ヒドロニウムイオンの H^+ が OR 基の O 原子と反応する親電子機構によって加水分解が起るため、溶液中のすべての $\text{Si}(\text{OR})_4$ 分子が式(1)の加水分解 ($n=1$) を均等に受け易く、この加水分解反

(38)

図3 テトラエトキシシランから作製したゲルの DTA 曲線

応に加えた水の多くが使われることになる。このため式(1)の $n=2, 3, 4$ の反応が十分に起らないうちに式(2)～(4)の重縮合反応が起き、三次元の架橋結合でなく線状の高分子が多いゲルとなる^{6,8)}。

これに対し塩基性溶媒の場合には、 OH^- が $\text{Si}(\text{OR})_4$

にすぐに結合し OR^- が Si から遊離する親核機構によって加水分解が起るため、式 (1) の $n=1$ の加水分解を一担受けると、その分子は $n=4$ まで反応がすすみケイ酸を生じやすい。この場合には Si 原子の周囲には縮重合が可能な腕が三次元的に4本あり、三次元の架橋結合性の著しい重合体からなるゲルとなる^{7,8)}。この概念図を図2に示す。

2) ガラス化：ゲルの加熱過程では、ゲル中に未だ微量残留する水、アルコールなどが気化し、さらにゲルの分子内縮合がすすんで焼結が起る。図3に、テトラエトキシシラン、エタノール、水と微量の塩酸触媒からなるアルコキシド溶液を加水分解させて作製したゲルの DTA 曲線を示す。

ゲルを加熱していくと、まず 100°C 付近で残留水分の蒸発、 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ でエタールなどの溶媒やその他残留有機物の燃焼が起る。 600°C 以上になるとシラノール基から水が離脱して分子内縮合が起り（ポリシロキサン

結合の成長）無孔化していき、最終的に $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で SiO_2 ガラスとなる。

3. ゾルゲル法の特徴

以上のように、ゾルゲル法では最終製品（例えばガラス）を得るための出発原料の調合→反応→熱処理のプロセスが従来の方法と全く異なっているため、これまでのいわゆる窯業を専門とする研究機関や企業以外においても、このゾルゲル法によるガラスやセラミックスの研究が盛んに行われている。表1にこのゾルゲル法の長所と考えられる特徴を一覧する⁹⁾。

表2 一般的なゾルゲル法の短所^{8,9)}

- (1) 原料のアルコキシドが高価
周期律表中の多くの元素がアルコキシドとして合成可能であるが、Si や Ti など一部の元素を除き高価で大量供給もやや困難。
- (2) プロセス中の収縮が大きい
バルクガラスなどでは得られたゲルは最終加熱によって1/3～1/4の体積になるため、希望形状の製品を得ることがやや困難。
- (3) 細孔の残留
ゲルの加熱による無孔化が完全には起こりきれずに製品ガラス中にマイクロポアが残る場合がある。
- (4) カーボンの残留
焼成時にアルキル基のカーボンが完全に除去されず残留しやすい。
- (5) OH 基の残留
構造中に取り込まれた OH 基は、焼成雰囲気や焼成スケジュールを様々に調整しないと除去しにくい場合が多い。
- (6) 有機溶媒の健康への影響
- (7) プロセス時間が非常に長い（バルクの場合）
ゲルの乾燥、焼成に長時間を要する。クラックの発生を防止するために昇温速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下となる場合もあり、コスト高となりやすい。

表1 一般的なゾルゲル法の長所⁹⁾

- (1) 低温合成可能
例えばシリカガラスを得ようとする場合 1000°C 以下の加熱処理で良い。
- (2) 高純度性・高均質性
原料が液体であるため、原料の高純度化が容易。また多成分系の場合原料が分子レベルで混合できるため製品の均質性を上げることができる。低温合成のため、容器や炉材からの不純物の混入がない。
- (3) 新組成の材料が合成可能
高温での熱処理、あるいは熔融過程を経ないため結晶化・相分離が回避可能。ガラス化範囲外の組成のガラスが調製可能。
- (4) 生産効率の向上
薄膜の作製では CVD やスパッタリングに比べ成膜速度を上げることが可能。また気相法でのガスの飛散などの原料ロスが少ない。

表3 市販されているゾルゲル法による製品

形 状	製 品	組 成	企 業
ファイバー	シリカアルミナ繊維	$40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$	3M (米国) “ネクステル”
	アルミナ繊維	Al_2O_3	住友化学
	シリカガラス繊維	SiO_2	旭硝子
コーティング膜	反射防止膜	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (多層膜)	Schott (西独) “アミラン”
	熱線反射膜	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (8層膜)	“ ”
	防眩ミラー	—	“ ” “ブルーミラー”
	選択反射膜	$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	セントラル硝子 (日産自動車)
	帯電防止膜	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$	
その他	研磨材	Al_2O_3	3M

しかしながら実際にゾルゲル法でガラスやセラミックスを作製しようとすると、ゲルの加熱時にクラックや発泡が起きたり、繊維を紡糸するための曳糸性が出なかったりまたはコーティング膜がすぐに剝離してしまったりするなど多くの問題があることがわかる。これらの問題のほとんどは研究を重ねていくことによって解決できると思われるが、一般的には表2に掲げるような問題点（短所）があると考えられている^{8,9)}。

以上のような長所を活かし短所を克服することによって、現在では表3に掲げるような製品がゾルゲル法で作製され市販されている。

4. ゾルゲル法によるガラス作製の実例

4.1 バルクガラス

現在では、レンガブロック大のシリカガラスや直径が数十 mm で長さが 1 m 以上もあるようなガラスロッドが実際に作製されるようになっている¹⁰⁾。バルクガラス作製のフローは図1に示したとおりであるが、実際にはゲル（湿潤ゲル～乾燥ゲル）～ガラスへの乾燥・焼成の際に生じるクラック、破壊、発泡などを防止する必要がある簡単ではない。このクラックは、湿潤ゲルの内部や

表面から水、溶媒が蒸発して乾燥していくに従って、ゲル中の細孔の表面付近にはシリカ骨格を細孔側に引っ張る

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (5)$$

r : 毛管の半径, γ : 表面張力, θ : 濡れ角

で表わされる毛管力 ΔP が生じ¹¹⁾、さらにこれを打ち消すようにゲル内部に引張り力が生じるために起るもので、このクラックを防止するためには、毛管力を小さくするような工夫が必要となる。これまでに表4に示すような有効な方法が提案されている。

4.2 ファイバー

ゾルゲル法による酸化物ファイバー作製の研究は以前から非常に盛んに行なわれており²¹⁾、既に工業的に量産され市販されているものも多い。図1で示したフローのように、アルコキシド溶液がゾルからゲルに変化していく過程において、溶液は徐々に粘度が増して紡糸に適した粘度域になる（10～数百ポイズ）。しかしながら、この粘度域になると全ての場合に紡糸ができる曳糸性を示すわけではなく、例えばテトラエトキシシランを用いる場合にはアルコキシドに対する水のモル比 $r=[H_2O]$

表4 クラック、破壊のないバルクガラスを得るための方法（主に SiO_2 ）¹²⁾

方 法	目 的	研 究 者
(1) オートクレーブでの乾燥	超臨界条件のため溶媒蒸発時のゲル細孔への表面張力の影響をなくすることができる。また乾燥時に細孔の収縮がなく、細孔径の大きい乾燥ゲルが得られ、焼結時にクラックの発生がない。	Zarzicki ¹³⁾
(2) シリカエアロゾルの利用	フュームドシリカを水、アルコール系の溶媒に懸濁させたゾルをゲル化させる。得られたゲルは細孔径が数百～千数百 Å と大きく、乾燥時の溶媒の表面張力の影響が小さくなりクラックのないゲルが得られる。ただし細孔径が大きいので、無孔化のための加熱温度が1350～1500°C とやや高い。	Ravinovich ¹⁴⁾ Scherer ¹⁵⁾
(3) テトラアルコキシシラン＋シリカ微粒子	テトラアルコキシシランを加水分解させて得られるシリカ微粒子とテトラアルコキシシランを混合して得られる懸濁液を用いてゲルを作製する。この場合も細孔径が大きくなるため上記と同様の効果が得られる。1200～1250°C の加熱で、サイズの大きいシリカガラス板やロッドが得られている。	Toki 他 ¹⁶⁾
(4) 加水分解・重合条件の調整	加水分解・重合反応を70°C 前後の温度で行い、ゲルの細孔径を100 Å 以上に大きくする。加熱時に真空引き、 Cl_2 や He ガスの導入などを行い、ゲル中の水分を完全に除去する。	須佐 ¹⁷⁾ 山根 ¹⁸⁾
(5) 乾燥制御剤 (DCCA) の利用	フォルムアミドやジメチルフォルムアミドで溶媒の一部を置換したアルコキシド溶液を使用。この場合にも細孔径が100～200 Å と大きいゲルが得られ、1050°C の加熱でシリカガラスが得られる。	Wallance ¹⁹⁾ 安達, 作花 ²⁰⁾

$[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が $1 \leq r \leq 4$ となる場合に限られる。

式 (6) に示すように、テトラエトキシシラン 1 mol を完全に加水分解させるためには 4 mol の水が必要であるが、

水の量が $r > 4$ と十分に多いときには、加水分解のための水が過剰にあるため、先の2.2で述べた線状の高分子に三次元の架橋的要素が加わり、粘度が10ポイズ以上になったときゾルが弾性的になるためと考えられる⁸⁾。

$1 > r$ の場合には、加水分解のための水の量が少なすぎるため、加水分解、重合反応速度が非常に小さく、紡糸に必要な粘度に達しないためと考えられる⁸⁾。

アルコキシド溶液中では、テトラエトキシシランの場合 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ で示すポリシロキサン結合が生成し、これが発達してゲルとなり固化するが、固化する以前のゾル状態で溶液中に分散するポリシロキサン粒子が線状の重合体であれば、曳糸性が現われ繊維状のゲルが紡糸できる ($1 \leq r \leq 4$)。このことは、酸を触媒としたときのみ

紡糸ができることを示しており、塩基性触媒のときには三次元の球状の重合体となるため曳糸性が現われない。このほかに紡糸を可能とするためには、加水分解・重合反応過程においてアルコールなどの溶媒が十分に蒸発できるようにする必要がある²²⁾。

4.3 コーティング膜

ガラス、セラミックス、金属などの基板に種々の機能を付与するコーティング膜は、溶液を原料とするゾルゲル法の最も重要で実現性・実用性の高い応用分野である。表5に現在研究されあるいは実用化されている応用例を示す。

目標組成の酸化物コーティング膜は、目標組成を得るための金属アルコキシド（混合系でも可）を選定し、これに水、アルコールなどの溶媒、酸触媒を加えてアルコキシド溶液を調製し、加水分解・重合反応がすすんでいない低粘度（数センチポイズ～数ポイズ）のうちに、清浄な基板を溶液中に浸漬し（片面のみ成膜の場合は片面マスキングが必要）、一定速度でゆっくり引き上げて基

表5 ゾルゲル法で研究されているコーティング膜⁸⁾

目 的	機 能	組 成	研究者 (例)
化学的・機械的強度向上	ガラス, 金属, 半導体の保護	SiO_2	山本 他 ²³⁾
		ZrO_2	Kundu 他 ²⁴⁾ , Tohge 他 ²⁵⁾
		$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$	Schlichting ²⁶⁾
光学的機能付与	紫外線遮蔽, 遮光	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Uhlmann 他 ²⁷⁾
		ZnO	
	熱線反射 反射防止	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$	Arfsten ²⁸⁾
		$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	
	選択反射 着色	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Mukherjee ²⁹⁾
		$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	Hattori 他 ³⁰⁾
	干渉反射	$\text{SiO}_2 \cdot \text{遷移金属酸化物}$	山本 他 ³¹⁾
		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等	Geotti-Bianchini ³²⁾
	電磁気的特性付与	TiO_2	神谷 ³³⁾
		BaTiO_3	作花 他 ³⁴⁾
触媒機能	超伝導体	PbTiO_3	Wu 他 ³⁵⁾
		KTiO_3	Wu 他 ³⁵⁾
	電子伝導体	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Kumagai 他 ³⁶⁾
		$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$	萩原 ³⁷⁾
	イオン伝導体	$\text{CdO} \cdot \text{SnO}_2$	Dislich ³⁸⁾
		V_2O_5	Bulot 他 ³⁹⁾ , 平島 ⁴⁰⁾
	エレクトロクロミズム	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Yoldas ⁴¹⁾
		$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	辰巳砂 他 ⁴²⁾
	磁性体	WO_3	Livage ⁴³⁾ , Unuma ⁴⁴⁾
		ホウケイ酸ガラス- Fe_2O_3	Kordas ⁴⁵⁾
触媒機能	光電気化学触媒	TiO_2	横尾 他 ⁴⁶⁾
		$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Pt}$	Cairns ⁴⁷⁾
	触媒担持	$\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ 等	Ueno 他 ⁴⁸⁾

板上にゲル膜を形成させ、その後この基板を 500°C 付近で短時間熱処理を行なって得ることができる。このとき得られる膜厚は、焼成温度がほぼ一定であれば、溶質濃度、溶液粘度、引き上げ速度の関数となり、調製したアルコキンド溶液の溶質濃度、粘度が一定と考えれば、基板の引き上げ速度を制御するだけで得られる膜の厚みをコントロールすることができる。ただし一度に得られる膜の厚みは通常 0.3 μm 以下で、これ以上厚い膜を一回の成膜操作で得ようとする場合は、増粘剤の添加などの特別な処理が必要で、その際には成膜条件を十分に最適化しないと膜が基板から剥離したり、膜の強度が低下したりする。図 4 (a) にテトラエトキシシランから調製したアルコキンド溶液（溶質濃度：1.2 mol/l, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=11$ ）にガラス基板を浸漬し、100 mm/分の一定速度で基板を引き上げた後、500°C で 5 分間加熱処理を行なった時の溶液の粘度と得られた膜厚の関係を示す。図中 6 センチボイズで 0.3 μm の膜厚が得られるが、これ以上になると膜にクラックが生じたり剥離したりする²³⁾。また図 4 (b) には増粘剤としてヒドロキシプロピルセルロース (hpc) を少量添加して増粘させた場合の粘度と膜厚の関係を示す。この場合には 20 センチボイズで 0.5 μm の膜厚が得られるが、20 センチボイズ以上では

図 4 SiO_2 コーティング膜の粘度—膜厚の関係²³⁾

(a) SiO_2 ギャル, (b) HPC 増粘剤を添加したギャル

(42)

クラックが生じ膜が剥離する²³⁾。

一般的にディッピング法で得られる膜の厚み t には

$$t = K \cdot (\eta v / pg)^{1/2} \quad (7)$$

式 (7) の関係があると報告されている⁴⁹⁾。ここで η は溶液の粘度、 v は引き上げ速度、 p は溶液の密度、 g は重力の加速度、 K はキャピラリー数を含む定数である。我々も $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の混合系のアルコキンド溶液で連続して 1200 枚のガラスに成膜を行ない

$$t = K \cdot C^{4/5} \cdot (\eta v)^{7/12} \quad (8)$$

の関係を得た³⁰⁾。 c は溶質濃度であり、 $c \cdot \eta$ は溶液の経年変化および基板の持ち込み水分により徐々に変化し、次式の (9), (10) のような処理枚数 x の関数となった。

$$c = c_0 + A \cdot x \quad x: \text{処理枚数} \quad (9)$$

$$\eta = \eta_0 + B \cdot x \quad A, B: \text{変化率} \quad (10)$$

ゾルゲル法によるコーティング膜の特徴的な長所として、この膜厚コントロールの容易さに加え、さらに膜の屈折率の任意性が挙げられる。例えば Si のアルコキンドからは 500°C 焼成後に屈折率 ≈ 1.45 の膜が得られ、 Ti のアルコキンドからは 2.20~2.25 の膜が得られる。ゾルゲル法では、この間の屈折率の膜を得ようとする場合には、それぞれのアルコキンドを所定量ずつ混ぜ合わせた混合アルコキンドを用いるだけで良い。このことは、例えば低反射ガラスなどの光の反射・透過・干渉を利用したような光学機能コーティング膜を作製したい場合に、材料選定に苦勞することなく希望の屈折率が発現可能となる。図 5 に $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 系コーティング膜を

図 5 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 系コーティング膜の屈折率

600°C で焼成した場合の TiO_2 モル分率と屈折率の関係を示す (実線)⁵⁰⁾。ここでは屈折率と $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ モル分率とに、ほぼ加成性が成立している。なお図には参考として Schröder が示したデータ⁵¹⁾を破線で示した。

4.4 ゾルゲルコーティング膜の応用例 (自動車用ヘッドアップディスプレイシステム)

これまで述べたゾルゲルコーティングの長所を活かした例として、最近我々が実用化に成功した、自動車用ヘッドアップディスプレイシステム (HUD) に用いられている選択反射膜の作成について紹介する⁵⁰⁾。

HUD とは車速度などの運転に必要なドライビング情報を運転者の視界前方のフロントウィンドウに投影し、運転者が前方の景色を見ながら視線を移動することなくそれらの情報を視認できるようにしたシステムである。従来は航空機 (特に戦闘機) のディスプレイシステムとして用いられており、自動車用としては1987年に日産自動車 (株) の2車種に世界で初めて採用されている。図6 (a) にこのシステムの概要を示す。図6 (b) には実際にフロントウィンドウ表面に車速度が表示された模様 (矢印先端部; 25の表示) を示す。

光学系は、ドライビング情報を表示する高輝度の蛍光表示管 (VFT; 緑色発光)、反射鏡そしてフロントウィンドウの車内側表面の一部にコーティングされたコンバイナーと呼ばれる選択反射膜から成っている。当社はこのコンバイナーをゾルゲル法で作製している。このコンバイナーは

図6 ヘッドアップディスプレイシステムの概要

①運輸省の規定により可視光透過率が70%以上でなければならない。

②表示がよく視認できるように、VFT の緑色の光を25%以上反射する必要がある。

③ガラスと同等の耐久性を必要とする。

④フロントウィンドウの一部に規定の形状に成膜されていなければならない (周辺にぼかし模様が必要)。

これらの要求を実現させるために、ゾルゲル法は非常に適している。まず①②を実現させるためには、光学シミュレーションから、屈折率 $n=2.00\sim 2.05$ 、膜厚 $t=2200\text{\AA}$ の単層膜が必要であることがわかったが、この場合図5に示したように、 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ のモル比が80:20となるように Ti と Si のアルコキシドを混合することによって、目標の屈折率を得ることができる。膜厚 t は、アルコキシド溶液調製後、引き上げ速度と膜厚の検量線から得られる最適速度で引き上げ操作を行なうことによって、再現性よく目標の膜厚を得ることができる。得られた膜は 600°C 程度の高温で熱処理することによって、フロントウィンドウのガラスの一部として焼き固まり、③の耐久性能を満足することができる。このようにゾルゲル法の特徴を活かすことによって実現することができる。ただし④については従来の成膜法では不可能であるため、新規にディッピング法を応用した部分成膜法を開発した⁵²⁾。また周辺にぼかし模様についても、新しくゾルゲルコーティング膜のパターニング法を開発した⁵³⁾。現在ではこのパターニング法によって、50 線/インチの網点分解模様を基板表面に任意に描くことができる。

5. おわりに

1980年代当初よりゾルゲル法の研究は盛んに行なわれており、最近では年間200報近い論文が発表され、またゲルワークショップ、ウルトラストラクチャープロセッシング、ペタセラミックススルーケミストリーシンポジウムといった国際会議も毎年開催されるようになっていいる。現在のところ、実商に結びついている製品は先に表3に掲げたように未だ多いとは言えないが、現在すでに実用化に近いレベルに達しているものも数多くあり、今後急激にその数を増していくものと思われる。

本稿では、ゾルゲル法の極く一部を簡単に紹介しただけであり、非常に多くの優れた研究が紹介できていない。ゾルゲル法全般にわたっては、下記のような非常に優れた成書があるので、詳しくはそれらを御一読いただきたい。また本稿を表わすにあたっては下記の成書“ゾルゲル法の科学”から多くを参照させていただきましたので、誌面を借りて御礼申し上げます。

1. 作花済夫著：ゾルゲル法の科学、アグネ承風社 (1988)

2. 山根正之編・著：ゾルゲル法の技術的課題とその対策，アイビーシー（1990）
「現在のところ」

文 献

- 1) G. H. Beall, D. G. Grossmann, S. N. Hoda and K. R. Kubinski: U.S. Patent 4, 339, 540, July 13, 1982
- 2) 例えば C. M. Phillipi and K. S. Mazdiyasi: J. Amr. Ceram. Soc., 54 (1971) 254-258
- 3) 例えば G. Philipp and H. Schmidt: J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 283-293
- 4) D. Avnir, D. Lery and R. Reisfeld: J. Phys. Chem., 88 (1984) 5956-5959
- 5) 山根正之編著：ゾルゲル法の技術的課題とその対策，アイビーシー（1990）178
- 6) K. K. Keefer: Better Ceramics through Chemistry, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, North Holland, New York (1984) 15-24
- 7) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5705-5712
- 8) 作花済夫著：ゾル-ゲル法の科学、アグネ承風社（1988）
- 9) J. D. Mackenzie: Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed, L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984) 15-26
- 10) M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe and A. Kochi: J. Non-Crystal. Solids, 100 (1988) 479-482
- 11) J. Zarzycki: M. Prassas and J. Phalippou, J. Mat. Sci., 17 (1982) 3371-3379
- 12) 作花済夫：New Glass, 9 (1988)
- 13) J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou, J. Mat. Sci., 17 (1982) 3371-3379
- 14) E. M. Rabirovich, J. B. McChesney, D. W. Johnson, J. R. Simpson, B. W. Meagher, F. V. Dimarcello, D. L. Wood and E. A. Sigety: J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 155-161
- 15) G. W. Scherer and J. C. Luong: J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 163-172
- 16) M. Toki et al: Am Ceram. Soc., 89th Annual Meeting Abstracts (1987) 247
- 17) M. Yamane and S. Okano: 窯協誌, 87 (1979) 434-438
- 18) K. Susa, I. Matsuyama, S. Satoh and T. Suganuma: Electrons. Lett., 18 (1982) 449-450
- 19) S. Wallace and L. L. Hench: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32 (1984) 47-52
- 20) 足立龍彦, 作花済夫, 岡田正夫：窯協誌, 95 (1987) 970-975
- 21) S. Sakka and K. Kamiya: Emergent Process Methods for High Technology Ceramics (Mater. Sci. Res. Vol17), ed. by R. F. Davis, H. Palmour III and R. L. Porter, Plenum Press, New York (1984) 83-94
- 22) S. Sakka and H. Kozuka, Fiber drawing from silicon alkoxide solutions in the sol-gel process, Chem. Lett., (1987) 1763
- 23) 山本雄二, 神谷寛一, 作花済夫：窯協誌, 90 (1982) 328-333
- 24) D. Ganguli and D. Kunda: J. Mater. Sci. Lett., 3 (1984) 503-504
- 25) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami: Chemistry Express, (1987) 141-144
- 26) J. Schlichting and S. Neumann: J. Non-Crystal. Solids, 48 (1982) 185-194
- 27) B. D. Fabes, W. F. Doyle, B. J. J. Zelinski, L. A. Silverman and D. R. Uhlmann: J. Non-Crystal. Solids, 82 (1986) 349-355
- 28) N. J. Arfsten: J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 243-249
- 29) S. P. Mukherjee and W. H. Lowdesmilk: J. Non-Crystal. Solids, 48 (1982) 177-184
- 30) 服部暁聖, 牧田研介：日本セラミックス協会第30回ガラス討論会講演要旨集, (1989)
- 31) 山本雄二, 牧田研介, 神谷寛一, 作花済夫：窯協誌, 91 (1983) 222-229
- 32) F. Geotti-Bianchini, M. Guglielmi, P. Polato and G. D. Soraru: J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 251-259
- 33) 神谷寛一, 横尾俊信：表面, 24 (1986) 131-142
- 34) S. Sakka and T. Kokubo: Jap. J. Appl. Physics, vol.22, Supplement 22-2, (1983) 3-7
- 35) E. Wu, K. C. Chen and J. D. Mackenzie: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol32, (1984) 169-174
- 36) T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta: Chemistry Letters, (1987) 1645-1646
- 37) 荻原 寛, 衣川清重：窯協誌, 90 (1982) 157-163
- 38) H. Dislich: J. Non-Crystal. Solids, 57 (1983) 371-388
- 39) J. Bullot, P. Cordier, O. Gallais, M. Gauthier and J. Livage: J. Non-Crystal. Solids, 68 (1984) 123-134
- 40) 平島 碩, 小山隆司, 吉田哲郎：窯協誌, 94 (1985) 554
- 41) B. E. Yoldas and D. R. Partlow: Ceram. Bull, 59 (1980) 640-642
- 42) 辰巳砂昌弘, 南 努：日化誌, 87 (1987) 1958-1963
- 43) J. Livage: Solid State Chemistry 1982, Proceedings of the Second European Conference, Veldhoven, The Netherlands, June 7-9, 1982, Elsevier, Amsterdam (1983) 17-32
- 44) H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki, T. Furusaki, K. Kodaira and T. Matsushita: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 1248-1250
- 45) G. Kordas, R. A. Weeks and N. Arfsten: Magnetic thin films produced by sol-gel process
- 46) T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka: Yogyo-Kyokaishi, 95 (1987) 150-155
- 47) J. A. Cairns, D. L. Segai and J. L. Woodhead: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.32, Elsevier, (1984) 135-138
- 48) A. Ueno, H. Suzuki and Y. Kotera: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 79 (1983) 127-136
- 49) L. D. Landau and V. G. Levich: Acta Physica Chim. JRSS, 17 (1942) 41
- 50) A. Hattori, K. Makita and S. Okabayashi: SPIE Vol. 1168 Current Developments in Optical Engineering and Commercial Optics (1989) 272-282
- 51) H. Schröder: Physics of Thin Films, 5 (1969) 87-141
- 52) 特開昭 64-43368
- 53) 特開平 1-151238