

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3792438号  
(P3792438)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月14日(2006.4.14)

(51) Int. Cl.

H01L 21/316 (2006.01)

F I

H01L 21/316

G

請求項の数 24 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-177262                  (22) 出願日 平成11年6月23日(1999.6.23)                  (65) 公開番号 特開2001-7100(P2001-7100A)                  (43) 公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)                  審査請求日 平成14年9月20日(2002.9.20)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000001199                  株式会社神戸製鋼所                  兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2                  6号                  (74) 代理人 100075409                  弁理士 植木 久一                  (74) 代理人 100115082                  弁理士 菅河 忠志                  (74) 代理人 100125184                  弁理士 二口 治                  (74) 代理人 100125243                  弁理士 伊藤 浩彰                  (72) 発明者 川上 信之                  神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会                  社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内                  最終頁に続く</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) 【発明の名称】 エアロゲル膜の製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上で、金属アルコキシドのゲル化反応を行なわせて、複数枚の湿潤ゲル膜付与基材を作製し、

上記湿潤ゲル膜付与基材を超臨界乾燥工程に付して、前記複数枚の湿潤ゲル膜をエアロゲル膜とするエアロゲル膜の製造方法において、

一斉に超臨界乾燥を開始しようとする所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材が揃うまで、湿潤ゲル膜におけるゲル化反応の進行を、ゲル化抑制剤である有機酸を共存させることにより抑制的に調整し、

次いで、前記所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材が揃った後に、湿潤ゲル膜付与基材を加温または電磁波照射して有機酸を分解することによって、前記ゲル化反応の進行抑制を解除し及び/又は進行を促進することにより、超臨界乾燥開始時において、湿潤ゲル膜付与基材における湿潤ゲル膜の  $1035\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収率が相対強度で90%以上となる様に調整し、

順次作製された所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥に付するに当たり、所定枚数の基材における湿潤ゲル膜のゲル化度を略同レベルとすることを特徴とするエアロゲル膜の製造方法。

【請求項2】

前記有機酸として、ぎ酸または酢酸を用いる請求項1に記載のエアロゲル膜の製造方法

10

20

## 【請求項 3】

ゲル化反応の進行抑制の解除及び/又は進行促進した時から所定時間経過後に、超臨界乾燥を開始する請求項 1 または 2に記載のエアロゲル膜製造方法。

## 【請求項 4】

基材上で、金属アルコキシドのゲル化反応を行なわせて、複数枚の湿潤ゲル膜付与基材を作製し、

上記湿潤ゲル膜付与基材を超臨界乾燥工程に付して、前記複数枚の湿潤ゲル膜をエアロゲル膜とするエアロゲル膜の製造方法において、

最初に作製される1枚目の湿潤ゲル膜のゲル化反応速度を遅くし、後で作製されるもの程、ゲル化反応速度が速くなるように、個々の湿潤ゲル膜付与基材毎に超臨界乾燥開始時まで保持される時間  $t$  を算出し、算出された時間  $t$  に基づいて、ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類及び/又は使用量を変えることによりゲル化反応速度を制御すると共に、湿潤ゲル膜のゲル化度を該湿潤ゲル膜の光吸収の強度により測定し、

順次作製された所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥に付するに当たり、所定枚数の基材における湿潤ゲル膜の  $1035\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収率を相対強度で90%以上とし、且つ湿潤ゲル膜のゲル化度を略同レベルとすることを特徴とするエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 5】

前記ゲル化促進剤は、ゲル化反応開始時点におけるpHを4以下又は10以上とすることができものである請求項 4に記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 6】

前記ゲル化促進剤は、塩酸またはアンモニアである請求項 4 または 5に記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 7】

前記ゲル化抑制剤は、有機酸である請求項 4 ~ 6 のいずれかにに記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 8】

湿潤ゲル膜付与基材の作製は、

金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を混合してなる原料液を、回転している基材上に塗布することにより行なう請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 9】

前記原料液のゲル化度を測定し、

該原料液のゲル化度に応じて基材の回転数を設定することにより、作製される湿潤ゲル膜の膜厚を一定にする請求項 8に記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 10】

前記原料液のゲル化度の測定は、

該原料液の光吸収または光散乱の強度を測定することにより行なう請求項 9に記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記原料液のゲル化度の測定は、

該原料液の粘度を測定することにより行なう請求項 8に記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 12】

前記湿潤ゲル膜付与基材の作製は、基材上に金属アルコキシドを供給した後、水、並びにゲル化促進剤及び/又は抑制剤を供給することにより行なう請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエアロゲル膜の製造方法。

## 【請求項 13】

前記湿潤ゲル膜付与基材の作製は、基材上に、金属アルコキシドとゲル化促進剤及び/又は抑制剤とを略同時に供給することにより行なう請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエア

10

20

30

40

50

ロゲル膜の製造方法。

【請求項 14】

前記湿潤ゲル膜付与基材の作製は、金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び/又は抑制剤とを混合しつつ、基材上に供給することにより行なう請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエアロゲル膜の製造方法。

【請求項 15】

前記ゲル化促進剤及び/又は抑制剤の供給は、気体状態のゲル化促進剤及び/又は抑制剤が存在する環境内に、基材を保持することにより行なう請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載のエアロゲル膜の製造方法。

【請求項 16】

基材を支持固定する基材支持手段、  
該基材支持手段により支持されている該基材上に湿潤ゲル膜を付与する湿潤ゲル膜付与手段、

前記湿潤ゲル膜付与手段により湿潤ゲル膜が付与された湿潤ゲル膜付与基材を保持でき、ゲル化反応の進行の抑制を解除するための電磁波照射手段を備えている保持手段、

前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材を、超臨界媒質中で乾燥させるための超臨界乾燥手段を備え、

前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材の  $1035\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収率が相対強度で 90% 以上に達し、複数の湿潤ゲル膜のゲル化度が略同レベルとなったときに、前記超臨界乾燥手段による乾燥を開始させる超臨界乾燥開始制御手段を備えていることを特徴とするエアロゲル膜製造装置。

【請求項 17】

基材を支持固定する基材支持手段、  
該基材支持手段により支持されている該基材上に湿潤ゲル膜を付与する湿潤ゲル膜付与手段、

前記湿潤ゲル膜付与手段により湿潤ゲル膜が付与された湿潤ゲル膜付与基材を保持できる保持手段、

前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材を、超臨界媒質中で乾燥させるための超臨界乾燥手段を備え、

前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材の  $1035\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収率が相対強度で 90% 以上となり、且つ複数の湿潤ゲル膜のゲル化度が略同レベルとなる時を求める演算部、

前記保持手段に保持されている湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜の光吸収の強度によりゲル化度を測定するゲル化度測定部、および

前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材の  $1035\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収率が相対強度で 90% 以上に達し、複数の湿潤ゲル膜のゲル化度が略同レベルとなったときに、前記超臨界乾燥手段による乾燥を開始させるための超臨界開始指令部を有する超臨界乾燥開始制御手段を備え、且つ

前記基材支持手段は、前記湿潤ゲル膜付与手段から、湿潤ゲル膜が付与される時を検出する処理時検出手段、並びに、前記処理時検出手段によって、検出された処理時に応じたゲル化反応促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類及び/又は使用量を選択する組成選択手段を備えていることを特徴とするエアロゲル膜製造装置。

【請求項 18】

前記湿潤ゲル膜付与手段は、  
金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を含有してなる原料液用タンク、及び

該原料液用タンクから、前記基材支持手段に支持されている基材上に、該原料液を供給する原料液供給手段を備えている請求項 16 または 17 に記載のエアロゲル膜製造装置。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

前記湿潤ゲル膜付与手段は、  
前記原料液の組成を調製する第 1 組成調製手段を備えている請求項 1 8 に記載のエアロゲル膜製造装置。

【請求項 2 0】

前記第 1 組成調製手段は、前記組成選択手段の選択結果に基づいて、前記原料液用タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び／又はゲル化抑制剤の種類及び／又は含有量を調整するものである請求項 1 9 に記載のエアロゲル膜製造装置。

【請求項 2 1】

前記基材支持手段は、基材を回転しつつ支持固定するものであって、  
前記原料液用タンク内の原料液のゲル化度を測定するゲル化度測定手段、及び  
該ゲル化度測定手段で測定されたゲル化度に応じて、基材支持手段の回転数を制御する回転数制御手段を備えている請求項 1 6 ~ 2 0 のいずれかに記載のエアロゲル膜製造装置

10

【請求項 2 2】

前記湿潤ゲル膜付与手段は、  
金属アルコキシドを収納している第 1 タンクと、  
該金属アルコキシドのゲル化反応を開始させる水、ゲル化反応の進行を促進又は抑制するゲル化促進剤及び／又はゲル化抑制剤を収納している第 2 タンクと、  
前記第 1 タンク及び第 2 タンクから、前記基材支持手段に支持されている基材上に、金属アルコキシド及びゲル化促進剤及び／又はゲル化抑制剤を基材上に供給する供給手段を備えている請求項 1 6 ~ 2 1 のいずれかに記載のエアロゲル膜製造装置。

20

【請求項 2 3】

前記湿潤ゲル膜付与手段は、  
前記第 2 タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び／又はゲル化抑制剤の種類及び／又は含有量を調整する第 2 組成調製手段を備えている請求項 2 2 に記載のエアロゲル膜製造装置。

【請求項 2 4】

前記第 2 組成調製手段は、  
前記組成選択手段の選択結果に基づいて、第 2 タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び／又はゲル化抑制剤の種類及び／又は量を調整するものである請求項 2 3 に記載のエアロゲル膜製造装置。

30

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波回路の誘電体層や半導体装置（LSI）の層間絶縁膜に用いられる多孔質で低誘電率、低損失の膜を、膜厚、空孔率、誘電率などの特性のばらつきを最小限とすることができるエアロゲル膜の製造方法及び製造装置に関するものである。

【0 0 0 2】

特に、複数枚の湿潤ゲル膜付与基材を 1 ロットとして一斉に超臨界乾燥することにより、複数枚のエアロゲル膜付与基材を製造する場合に、湿潤ゲル膜のゲル化反応の進行を制御することによって、同じロット内における基材間の膜厚、空孔率、誘電率などの特性のばらつきを最小限とした、一定品質のエアロゲル膜を製造する方法及び当該方法を利用した製造装置に関するものである。

40

【0 0 0 3】

【従来の技術】

携帯電話や衛星放送、通信などのマイクロ波回路には、従来の導波管や同軸ケーブルに代わってマイクロストリップを用いた集積回路が採用されている。

【0 0 0 4】

ここで、マイクロストリップとは、図 1（a）に示すように、基材 1 上にメタライジング等により形成されたベース層 2 の上に誘電体層 3 が形成され、その上に導体よりなるマイ

50

クロストリップライン4が形成されたものである。図1(a)に示すような単層配線だけでなく、図1(b)に示すように、マイクロストリップライン4の上に誘電体材料からなる層間絶縁膜5を介在して、更にその上にベース層2、誘電体層3、及びマイクロストリップライン4の組み合わせを複数形成してなる多層配線のマイクロストリップもある。

【0005】

このようなマイクロストリップの誘電体層3や層間絶縁膜5には、従来、フッ素樹脂ガラスやアルミナセラミックスなどが用いられていた。しかし、近年、より誘電率が小さく信号損失の少ない誘電材料が求められるようになり、かかる要求に応えるべく、特開平8-228105号公報に、セラミックス多孔体を用いることが開示されている。

【0006】

また、特開平9-213797号公報に、基材上に湿潤ゲル膜を形成し、湿潤ゲル膜に含まれる溶媒を、超臨界乾燥法により蒸発させて、エアロゲル膜とした後、配線するという半導体装置の製造方法が開示されている。すなわち、当該公報に記載されている方法は、まず、金属アルコキシド(テトラエトキシシラン)、溶媒(エタノール)、水、及び触媒からなる原料液を、スピコート法等により回転している基材に塗布する。このような組成を有する原料液は、シリコンアルコキシドが加水分解してシリコンヒドロキシドを生成し、これが脱水縮合して、シロキサン結合が網目状に形成してなる湿潤ゲル膜となる。そして、網目構造の隙間に溶媒が分散した状態となっている。つまり、シリカの骨格の中に溶媒が分散されて残存した状態の湿潤ゲル膜が、基材上に形成される。これを超臨界乾燥に供して、残存している溶媒を取り除いて空気と置換すると、低誘電率のシリカエアロゲルを形成することができる。

【0007】

ここで、超臨界乾燥とは、溶媒や水が気体と液体の区別のない臨界状態に置くことをいい、溶媒の臨界点以上の高温、高圧条件下とすることにより、かかる状態とすることができる。超臨界乾燥では、ゲル中に気液界面が生じない為、毛管力による応力がゲルの骨格にくわわらず、湿潤ゲルをほとんど収縮させずに、網目骨格の隙間に残存する溶媒を取り除くことができる。こうして得られる乾燥ゲル膜(エアロゲル膜)は、湿潤ゲル膜の網目構造がそのまま残っているため、極めて空孔率の高い多孔質物質であり、比誘電率も極めて低いので、新たな誘電体層3や層間絶縁膜5の材料として、期待されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、触媒共存下でのシリコンアルコキシドの脱水縮合反応、すなわちゲル化の進行が速い為、エアロゲル膜の製造に関して、以下のような問題がある。

【0009】

シリコンアルコキシド、水、アルコール、及び触媒を混合してなる湿潤ゲル膜の原料液を、予め複数個の基材塗布分だけ調製し、調製した原料液を、順に複数の異なる基材上に回転塗布する場合、原料液調製時から塗布時までの経過時間が異なることになる。原料液は、調製直後から脱水縮合反応が始まって、ゲル化が進行するため、調製時からの時間の経過に伴って原料液の粘度が上昇することになる。つまり、塗布時の粘度が基材ごとに異なることになる。各基材に対して同一の回転数でスピコートをを行なうと、粘度の高い原料液ほど、すなわち原料液の塗布順番が後になる程、膜厚が厚くなるなど、塗布の順番によって膜厚が異なることになる。さらにゲル化が進行すると、原料液の粘度が高くなりすぎて、基材上に薄膜を形成すること自体が不可能になる。一方、原料液を塗布する場合、塗布の最中に原料液中の水や触媒成分が揮発する場合があります、水や触媒成分が揮発してしまうとゲル化がそれ以上進行しなくなるため、基材上で高品質の湿潤ゲル膜を得る妨げとなる。

【0010】

塗布時の原料液の粘度の違いによる膜厚の差を解消すべく、各基材ごとに原料液を調製し、調製直後から回転塗布に至るまでの時間を同一にする方法が考えられる。この場合、塗布時の溶液の粘度は一定であるから、回転数を一定にすれば塗布量を一定にすることがで

10

20

30

40

50

き、膜厚を一定にすることができる。

#### 【0011】

しかしながら、膜厚が等しい湿潤ゲル膜を製造しても、超臨界乾燥開始時のゲル化度が異なると、得られるエアロゲル膜は、基材間で空孔度が異なり、品質の均一性、再現性が良くないという問題がある。例えば、エアロゲル膜を量産する場合、一般に、図2に示すような方法で量産することが考えられる。すなわち、基材10に同じ粘度(同じゲル化度)の原料液を塗布し、膜厚を一定にした湿潤ゲル膜11が積層された基材(以下、「湿潤ゲル膜付与基材」という)12を順次作製して、順に保持容器13にセットする。保持容器13に、所定枚数(図2では6枚)の湿潤ゲル膜付与基材をセットしたら、かかる状態で密閉容器14に収納して超臨界乾燥に供する。この場合、保持容器13にセットされる最初の湿潤ゲル膜付与基材12aは、最後にセットされる湿潤ゲル膜付与基材12fよりも、長い時間保持された後、超臨界乾燥に付されるというように、保持容器13に収納されている各湿潤ゲル膜付与基材12a, 12b... 12fは、超臨界乾燥までの保持時間が異なることになる。よって、同じ粘度の原料液を塗布した場合、あるいは基材上での金属アルコキシドと触媒水溶液との混合時からゲル化反応が開始するようにした場合であっても、保持容器13に保持されている各湿潤ゲル膜付与基材12a... 12fは、保持時間(ゲル化反応の進行時間に相当)が異なるために、超臨界乾燥開始時における湿潤ゲル膜のゲル化度が異なることを意味する。湿潤ゲル膜のゲル化度の相違は、乾燥により得られるシリカエアロゲル膜の空孔度の相違となるため、結局、一斉に超臨界乾燥して得られる1ロットのエアロゲル膜の誘電率、疎水性等の重要な特性が各基材ごとに異なることになる。つまり、生産されるエアロゲル膜のばらつきが大きいということになる。

10

20

#### 【0012】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、超臨界乾燥を行なう基材について、基材間のばらつきが小さいエアロゲル膜を製造できる方法及び装置、特に複数枚の基材を1ロットとして、一斉に超臨界乾燥を行なう場合であっても、同じロット内の基材間のばらつきが小さいエアロゲル膜を製造する方法及び装置を提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ゲル化反応の開始から超臨界乾燥開始時までのゲル化反応の進行を制御することにより、超臨界乾燥開始時の湿潤ゲル膜付与基材のゲル化度を所定レベルに調整すること、更にゲル化度を測定して超臨界乾燥の開始時を決めることに着目して、本発明を完成した。

30

#### 【0014】

すなわち、本発明のエアロゲル膜の製造方法は、基材上で、金属アルコキシドのゲル化反応を行なわせて、湿潤ゲル膜付与基材を作製し、上記湿潤ゲル膜付与基材を超臨界乾燥工程に付して、前記湿潤ゲル膜をエアロゲル膜とするエアロゲル膜の製造方法において、湿潤ゲル膜付与基材における湿潤ゲル膜のゲル化度を、超臨界乾燥開始時において所定値となる様に調整して行なうことを特徴とする。

#### 【0015】

前記超臨界乾燥工程が、順次作製された所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥に付する工程である場合、前記所定値は、上記所定枚数の基材における湿潤ゲル膜のゲル化度が略同レベルとなるゲル化度であることが好ましい。

40

#### 【0016】

本発明の製造方法は、超臨界乾燥開始時におけるゲル化度を所定値とする方法に基づいて、(1)超臨界乾燥工程に付される上記湿潤ゲル膜付与基材は、はじめ、湿潤ゲル膜におけるゲル化反応の進行を抑制的に調整し、次いで前記ゲル化反応の進行抑制を解除し及び/又は進行を促進することにより、超臨界乾燥開始時のゲル化度を所定値に調整する方法(請求項3に記載の方法)と、(2)超臨界乾燥工程に付される上記湿潤ゲル膜付与基材は、ゲル化反応開始から超臨界乾燥開始までの設定時間に応じて、ゲル化反応速度を制御

50

することにより、超臨界乾燥開始時の前記湿潤ゲル膜のゲル化度を、所定値に調整する方法（請求項 7 に記載の方法）に大別できる。ここで、超臨界乾燥工程が順次作製された所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥する場合には、（ 1 ）の方法は、一斉に超臨界乾燥工程に付される上記所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材は、該所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材の作製が完了するまでは、各湿潤ゲル膜におけるゲル化反応の進行を抑制的に調整し、該所定枚数のゲル膜付与基材が揃えられた後、前記ゲル化反応の進行抑制を解除し及び / 又は進行を促進することにより、略同レベルに調整する方法となり、（ 2 ）の方法は、一斉に超臨界乾燥工程に付される上記所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材は、湿潤ゲル膜付与基材毎に、夫々のゲル化反応開始から超臨界乾燥開始までの各設定時間に応じて、ゲル化反応速度を制御することにより、超臨界乾燥開始時の前記湿潤ゲル膜のゲル化度を、略同レベルに調整する方法に該当する。

10

**【 0 0 1 7 】**

前記（ 1 ）の方法（請求項 3 に記載の方法）は、請求項 4 に記載するように、前記ゲル化反応の進行抑制を、超臨界乾燥工程に付されるまでの間、作製された湿潤ゲル膜付与基材を低温に保持することにより行ない、前記ゲル化反応の進行抑制の解除及び / 又は進行促進は、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を昇温することにより行なってもよいし、請求項 5 に記載するように、前記ゲル化反応の進行抑制を、超臨界乾燥工程に付されるまでの間、ゲル化抑制剤を共存させることにより行ない、前記ゲル化反応の進行抑制の解除及び / 又は進行促進は、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を加温または電磁波照射して、前記ゲル化抑制剤を分解することにより行ってもよい。後者（請求項 5 ）の方法において、前記ゲル

20

**【 0 0 1 8 】**

前記（ 2 ）の方法（請求項 7 に記載の方法）は、前記ゲル化反応速度を、ゲル化促進剤及び / 又はゲル化抑制剤の種類及び / 又は使用量により制御することが好ましい（請求項 8 ）。また、個々の湿潤ゲル膜付与基材毎に、超臨界乾燥開始までの時間  $t$  を算出し、算出された時間  $t$  に基づいて、ゲル化促進剤及び / 又はゲル化抑制剤の種類及び / 又は使用量を変えることによりゲル化反応速度を制御することが好ましい（請求項 9 ）。

**【 0 0 1 9 】**

前記ゲル化促進剤は、ゲル化反応開始時点における pH を 4 以下又は 10 以上とすることができるものであればよく（請求項 10 ）、塩酸またはアンモニアが挙げられる（請求項 11 ）。前記ゲル化抑制剤は、有機酸であることが好ましい（請求項 12 ）。

30

**【 0 0 2 0 】**

また、本発明のエアロゲル膜の製造方法における超臨界乾燥の開始は、湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜のゲル化度を測定し、ゲル化度が所定値  $G$  となったときに、超臨界乾燥を開始するようにしてもよいし（請求項 13 ）、ゲル化反応の進行抑制の解除及び / 又は進行促進した時から所定時間経過後に、超臨界乾燥を開始するようにしてもよい（請求項 15 ）。前者（請求項 13 に記載の方法）において、前記湿潤ゲル膜のゲル化度の測定は、該湿潤ゲル膜の光吸収または光散乱の強度を測定することにより行なうことが好ましい（請求項 14 ）。

**【 0 0 2 1 】**

本発明のエアロゲル膜の製造方法は、湿潤ゲル膜付与基材の作製の作成方法に基づいて、（ A ）金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び / 又はゲル化抑制剤を混合してなる原料液を、回転している基材上に塗布することにより行なう方法（請求項 16 に記載の方法）と、（ B ）前記湿潤ゲル膜付与基材の作製は、基材上に金属アルコキシドと、水、並びにゲル化促進剤及び / 又は抑制剤を別々に供給することにより行なう方法（請求項 20 ~ 23 ）に大別される。

40

**【 0 0 2 2 】**

（ A ）請求項 16 に記載の方法は、前記原料液のゲル化度を測定し、該原料液のゲル化度に応じて基材の回転数を設定することにより、作製される湿潤ゲル膜の膜厚を一定にすることが好ましい（請求項 17 ）。そして、前記原料液のゲル化度の測定は、該原料液の光

50

吸収または光散乱の強度（請求項 18）、又は、該原料液の粘度（請求項 19）を測定することにより行なうことができる。

【0023】

（B）別々に供給する方法としては、基材上に、金属アルコキシドを供給した後、水、並びにゲル化促進剤及び／又は抑制剤を供給することにより行なう方法（請求項 20）；基材上に、金属アルコキシドとゲル化促進剤及び／又は抑制剤とを略同時に供給することにより行なう方法（請求項 21）；前記湿潤ゲル膜付与基材の作製は、金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び／又は抑制剤とを混合しつつ、基材上に供給することにより行なう方法（請求項 22）が挙げられる。これらの方法において、前記ゲル化促進剤及び／又は抑制剤の供給は、気体状態のゲル化促進剤及び／又は抑制剤が存在する環境内に、

10

【0024】

本発明のエアロゲル膜製造装置は、基材を支持固定する基材支持手段；該基材支持手段により支持されている該基材上に湿潤ゲル膜を付与する湿潤ゲル膜付与手段；前記湿潤ゲル膜付与手段により湿潤ゲル膜が付与された湿潤ゲル膜付与基材を保持できる保持手段；前記保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材を、超臨界媒質中で乾燥させるための超臨界乾燥手段を備えたエアロゲル膜製造装置であって、前記保持手段に保持されたゲル膜付与基材のゲル化度が所定値 G に達したときに、前記超臨界乾燥手段による乾燥を開始させる超臨界乾燥開始制御手段を備えていることを特徴とする（請求項 24）。

【0025】

前記超臨界乾燥開始制御手段は、保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材のゲル化度が所定値 G となる時を求める演算部、及び該演算部により算出された時間 J に、超臨界乾燥を開始させる指令を出す第 1 超臨界開始指令部を備えているもの（請求項 25）であることが好ましい。ここで、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥に付する場合には、前記所定値 G は、複数枚の湿潤ゲル膜付与基材のゲル化度が略同レベルとなるときとして演算する。

20

【0026】

あるいは前記保持手段に保持されている湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜のゲル化度を測定するゲル化度測定部；及び湿潤ゲル膜のゲル化度が所定値 G になったときに、超臨界乾燥を開始させるための第 2 超臨界開始指令部を備えているもの（請求項 26）であることが好ましい。この場合のゲル化度測定部は、湿潤ゲル膜の光散乱又は光吸収の強度によりゲル化度を測定するものであることが好ましい（請求項 27）。

30

【0027】

前記保持手段は、ゲル化反応の進行または抑制を制御するための温度制御手段（請求項 28）、あるいはゲル化反応の進行の抑制を解除するための電磁波照射手段（請求項 29）を備えていることが好ましい。

【0028】

前記基材支持手段は、前記湿潤ゲル膜付与手段から、湿潤ゲル膜が付与される時を検出する処理時検出手段；並びに前記処理時検出手段によって、検出された処理時に応じたゲル化反応促進剤及び／又はゲル化抑制剤の種類及び／又は使用量を選択する組成選択手段

40

【0029】

前記湿潤ゲル膜付与手段は、前記エアロゲル膜の製造方法で大別したように、（a）原料液を供給するタイプと、（b）アルコキシド、及びゲル化促進剤等を別々に供給するタイプとがある。

【0030】

（a）のタイプのエアロゲル膜製造装置の湿潤ゲル膜付与手段は、金属アルコキシド、水、並びにゲル化促進剤及び／又はゲル化抑制剤を含有してなる原料液用タンク；及び該原料液用タンクから、前記基材支持手段に支持されている基材上に、該原料液を供給する原料液供給手段を備えていて（請求項 31）、さらに、前記原料液の組成を調製する第 1 組

50

成調製手段を備えていることが好ましい（請求項32）。前記第1組成調製手段は、前記組成選択手段の選択結果に基づいて、前記原料液用タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類及び/又は含有量を調整するものであることが好ましい（請求項33）。

【0031】

請求項31に記載の湿潤ゲル膜付与手段を備えたエアロゲル膜製造装置の場合、前記基材支持手段は、基材を回転しつつ支持固定するものであって、前記原料液用タンク内の原料液のゲル化度を測定するゲル化度測定手段；及び該ゲル化度測定手段で測定されたゲル化度に応じて、基材支持手段の回転数を制御する回転数制御手段を備えていることが好ましい（請求項34）。

10

【0032】

(b)のタイプのエアロゲル膜製造装置の湿潤ゲル膜付与手段は、金属アルコキシドを収納している第1タンク；該金属アルコキシドのゲル化反応を開始させる水、ゲル化反応の進行を促進又は抑制するゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を収納している第2タンク；前記第1タンク及び第2タンクから、前記基材支持手段に支持されている基材上に、金属アルコキシド及びゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を基材上に供給する供給手段を備えているものであり（請求項35）、さらに前記第2タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類及び/又は含有量を調整する第2組成調製手段を備えていることが好ましい（請求項36）。前記第2組成調製手段は、前記組成選択手段の選択結果に基づいて、第2タンク内に含まれるゲル化反応促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類及び/又は量を調整するものであることが好ましい（請求項37）。

20

【0033】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の方法で用いられる原料液または湿潤ゲル膜のゲル化度の測定方法について説明する。

【0034】

〔ゲル化度の測定〕

ゲル化度は、1 光吸収又は光散乱の強度や 2 粘度を利用して測定することができる。尚、ゲル化度とは網目構造の架橋の度合いをいい、ゲル化度が大きいほど、一般にエアロゲル膜の空孔率が大きくなる傾向にある。

30

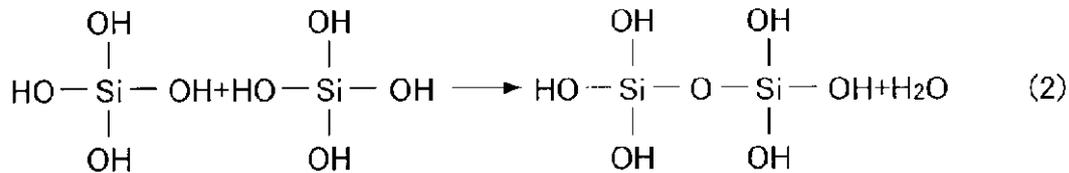
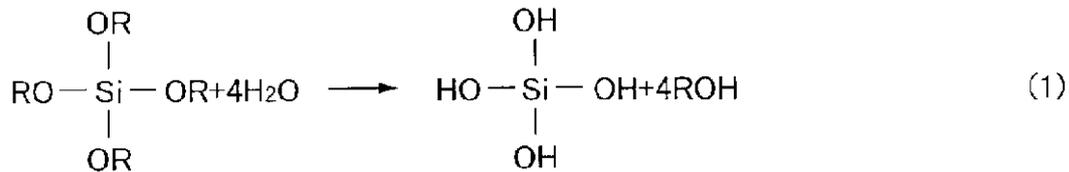
【0035】

1 光吸収又は光散乱を利用した測定法

テトラアルコキシシランをはじめとする4価の金属のアルコキシドのゲル化反応は、下記(1)式に示すように、まずテトラアルコキシシランの加水分解反応によりシランテトラオールを生成し、次いでこのシランテトラオールが(2)式に示すように、脱水縮合反応により重合して、ゲル化が進んでいく一連の反応である。

【0036】

【化1】



10

## 【0037】

尚、上式中、Rはメチル基、エチル基などのアルキルであり、Siに代えて他の4価の金属のアルコキシドであっても同様にしてゲル化が進む。

## 【0038】

ゲル化反応の進行に伴って分子内の結合状態が変化し、分子の結合状態の変化は、赤外光、紫外光、X線などの吸収・散乱の変化となって現れる。例えば、ゲル化の進行に伴って、Si-O-Siの割合が増加し、Si-O-Si結合に起因する赤外線吸収(1035cm<sup>-1</sup>付近)の吸収率が増えていくので、かかる赤外線吸収率を測定することで、ゲル化度を知ることができる。

20

## 【0039】

光の吸収または散乱を利用したゲル化度測定方法は、湿潤ゲル膜の原料液及び基材に形成された湿潤ゲル膜のゲル化度のいずれの測定方法としても利用できる。ここで、原料液とは、金属アルコキシド、アルコール、ゲル化開始剤たる水、ゲル化反応を促進又は抑制するゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の混合液で、既にゲル化反応が開始し、これ単独で湿潤ゲル膜を形成できる液をいう。

## 【0040】

原料液のゲル化度を測定する場合には、例えば、図3に示すような構成を有する装置を用いればよい。図3に示す装置において、光源からの光線(赤外光)がビームスプリッタで二等分され、一方は固定ミラー、他方は可動ミラーで反射される。これらの反射光線はビームスプリッタで再び重なるが、二つの光線の光路差に依存して両者に干渉が生じる。この2つの反射光線を原料液に透光し、原料液の透過光の干渉パターンを検出器にて測定する。この干渉パターンを計算機にてフーリエ変換すると、図4に示すような赤外吸収スペクトルが得られる。

30

## 【0041】

図4は、テトラエトキシシランSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>30gをエタノールに溶解した液(シランアルコキシド溶液)と、水100gにアンモニア1gを溶解した液(ゲル化開始液)とを混合してなる原料液について、混合5分後及び混合1時間後に、図3に示す装置を用いて得られた赤外光スペクトルである。図4において、横軸は波数であり、縦軸は赤外吸収率を示している。また、実線のスペクトルは混合後5分後のスペクトルであり、破線のスペクトルは混合1時間後のスペクトルである。アルコキシド溶液はゲル化開始液との混合により加水分解してシランテトラオールを形成し、さらに脱水縮合反応が起こって、Si-O-Siの架橋結合を形成する。その結果、混合5分後の1035cm<sup>-1</sup>付近の赤外光吸収率は50%であったが、混合後1時間経過した同波数の赤外光吸収率は98%であり、時間経過とともに同周波数の赤外吸収率が高くなることがわかった(図中、矢印参照)。ここで、赤外吸収率の値は混合後6時間経過した(十分にゲル化した)試料の吸収率を100%とした相対強度で示している。つまり、ゲル化の進行に伴いSi-O-Si結

40

50

合が増加し、 $1035\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収率が增大するので、当該波数の吸収率を測定することにより、原料液のゲル化度を知ることができる。

【0042】

基材上に形成された湿潤ゲル膜のゲル化度を測定する場合には、例えば、図5に示すような構成を有する装置が用いられる。湿潤ゲル膜のゲル化度を測定する装置の基本的構成は、原料液のゲル化度の測定装置(図3)とほぼ同じであって、原料液に代えて湿潤ゲル膜付与基材をセットすればよい。但し、湿潤ゲル膜付与基材のゲル化度の測定に当たっては、反射光線が基材を通過することなく、湿潤ゲル膜部分だけを通過するように、湿潤ゲル膜付与基材及び光線入力部分が設置されている。湿潤ゲル膜のゲル化度についても、原料液のゲル化度の測定の場合と同様に、Si-O-Si結合に起因する赤外線( $1035\text{ cm}^{-1}$ 付近)の吸収率を測定すればよい。

10

【0043】

2 粘度を利用したゲル化度の測定

これは、主として、原料液のゲル化度の測定に利用される方法で、原料液のゲル化度が大きくなるに従って、原料液の粘度が大きくなることに基づく測定方法である。

【0044】

粘度の測定方法は特に限定しないが、例えば、図6に示すような方法で、原料液の加速度トルクを測定することにより知ることができる。すなわち、測定しようとする原料液を入れた容器に攪拌用プロペラをセットし、この攪拌用プロペラをモーターにて一定回転数で回転させる。原料液の粘度が高いほど、モータにかかる加速度トルクは大きくなり、加速度トルクはモータに流れる電流値に比例するので、電流を測定することにより加速度トルクを測定することができる。よって、モータのトルクを測定することにより、原料液のゲル化度を知ることができる。

20

【0045】

例えばアルコキシド溶液としてテトラアルコキシシランのエタノール溶液、ゲル化開始液としてアンモニア水溶液を用い、両液を混合した時点からの加速度トルクを測定すると図7のようになる。図7において、横軸は混合後、すなわちゲル化反応の開始からの経過時間であり、縦軸は加速度トルクを示している。この図から、時間の経過に伴い、ゲル化が進行して、加速度トルクが増加していくことがわかる。尚、一定時間経過後は、ゲル化が完了し固化したため、電流値が急上昇している。

30

【0046】

〔エアロゲル膜の製造方法〕

本発明のエアロゲル膜の製造方法は、基材上で、金属アルコキシドのゲル化反応を行なわせて、湿潤ゲル膜付与基材を作製し、湿潤ゲル膜付与基材における湿潤ゲル膜のゲル化度が所定値Gとなったときに、超臨界乾燥に付する方法である。

【0047】

複数枚のエアロゲル膜を効率よく生産する場合には、図2に示す方法、すなわち、基材10上に、金属アルコキシド及びゲル化反応を開始、進行させる液(水、触媒など)を供給し、湿潤ゲル膜付与基材12を順次作製して保持容器13に収納し、保持容器13に所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材12をセットした状態で超臨界乾燥を開始する方法において、保持容器13にセットされている所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材12a, 12b... 12fのゲル化度が略同レベルとなる所定値Gに達したときに、保持容器13に保持している湿潤ゲル膜付与基材12a, 12b... 12fを一斉に超臨界乾燥に付する方法である。尚、本発明の方法で行われるゲル化度の測定は、先に説明したゲル化度測定方法、及び測定装置を利用して行なえばよい。

40

【0048】

本発明のエアロゲル膜の製造方法において、形成される湿潤ゲル膜のゲル化度を、超臨界乾燥開始時に所定レベルとなる様に調整する方法としては、1 はじめ湿潤ゲル膜におけるゲル化反応の進行を抑制的に調整し、その後、前記ゲル化反応の進行抑制を解除し及び/又は進行を促進することにより、所定レベルに調整する方法(以下、「第1のゲル化

50

度調整方法」という)、及び 2 湿潤ゲル膜付与基材の夫々についてゲル化反応の開始から超臨界乾燥の開始までの設定時間に応じて、ゲル化反応速度を制御する方法(以下、「第2のゲル化度調整方法」という)の2つの方法に大別される。

【0049】

以下、第1のゲル化度調整方法、及び第2のゲル化度調整方法について、複数枚のエアロゲル膜を高効率で生産する方法を中心に、順に説明する。

【0050】

〔第1のゲル化度調整方法〕

第1のゲル化度調整方法は、各湿潤ゲル膜におけるゲル化反応の進行を抑制的に調整し、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材が揃えられた後、前記ゲル化反応の進行抑制を解除し及び/又は進行を促進することにより、略同レベルに調整する方法である。

10

【0051】

ここで、ゲル化反応の進行を抑制する工程は、(a)湿潤ゲル膜付与基材を低温に保持することにより、又は(b)反応系に、ゲル化反応の進行を抑制する化合物(以下、「ゲル化抑制剤」という)を共存させることにより行なうことができる。

【0052】

(a)の方法は、ゲル化反応、特に上記(2)式で表わされる重合反応が温度に依存することを利用したもので、低温では重合反応が大変遅く、進みにくいからである。ゲル化反応が起こっている湿潤ゲル膜を低温に保持する具体的方法としては、湿潤ゲル膜付与基材12を収納する保持容器13を低温に保持する方法が挙げられる。

20

【0053】

(b)の方法は、ゲル化抑制剤としてぎ酸や酢酸等の有機酸を用いる方法である。ぎ酸や酢酸等の有機酸は、上記ゲル化反応において、カルボキシル基がテトラオールの水酸基と水素結合等により配位して、テトラオール同士が重合する(2)式の反応を妨害することができる。よって、基材に供給する金属アルコキシド、及び水(ゲル化開始剤)に加えて、ゲル化抑制剤を供給すればよい。

【0054】

(a)(b)の方法により、一斉に超臨界乾燥を開始しようとする所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材が揃うまで、具体的には保持容器13に湿潤ゲル膜付与基材12a, 12b, ..., 12fがセットされるまで、湿潤ゲル膜のゲル化反応の進行を抑制する。そして、ゲル化反応の進行が抑制された湿潤ゲル膜付与基材を、所定枚数作製したら、抑制を解除及び/又はゲル化反応の進行を促進する。

30

【0055】

(a)の方法、すなわち低温に保持することによりゲル化反応の進行を抑制している場合には、湿潤ゲル膜付与基材を一斉に加温することにより、具体的には保持容器13内の温度を上げることにより、ゲル化反応を促進することができる。

【0056】

また、(b)の方法、すなわちゲル化抑制剤を用いてゲル化反応の進行を抑制している場合には、抑制剤の抑制作用を一斉に解除すればよい。解除方法としては、テトラオールのフリーの水酸基が出現するような操作を行えばよく、具体的には、加温又は紫外線等の電磁波照射して、ぎ酸または酢酸等のカルボキシル基を分解することにより、解除することができる。加温により抑制剤を分解した場合は、抑制剤を分解した後、室温にもどしてもよいし、そのまま加温状態を保持してもよい。電磁波照射によるゲル化抑制剤の分解は、保持容器13内の温度上昇を伴わないので、ゲル化反応が急激に進むことを防止し、ち密な網目構造のエアロゲル膜を作製することができるので好ましい。加温または抑制剤の分解後は、いずれの湿潤ゲル膜付与基材も、ほぼ同程度の速度でゲル化反応が進行することになる。

40

【0057】

このように、第1のゲル化度調整方法は、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材が揃うまではゲル化反応の進行を抑制し、所定枚数揃った後で、抑制を解除及び/又はゲル化反応の進行

50

を促進することにより、その後のゲル化反応速度を略同じにしているのが、超臨界乾燥開始時のゲル化度を略同レベルにすることができる。

【 0 0 5 8 】

例えば、図 8 に示すように、収納部に収納する湿潤ゲル膜付与基材が 6 枚で、 $h_1$ にて 1 枚目、 $h_2$ にて 2 枚目...と順次湿潤ゲル膜を形成し、6 枚目の処理が終了した後、抑制を解除及び/又はゲル化反応を促進する(このときを抑制解除時 K とする)。抑制解除時 K まではゲル化の反応速度はゆっくりであり、解除時 K を過ぎてからはゲル化の反応速度が大きくなり、そして超臨界乾燥開始時 J にて超臨界乾燥に付する。超臨界乾燥開始時 J における湿潤ゲル膜のゲル化度は、最も保持時間が長かった 1 枚目の湿潤ゲル膜付与基材 1 2 a のゲル化度  $g_1$  と最も保持時間が短い 6 枚目の湿潤ゲル膜付与基材 1 2 f のゲル化度  $g_6$  とは、それほど差がなくて済む。つまり、6 枚目が所望の誘電率を達成するためのゲル化度となる時間を基準に超臨界乾燥開始時 J を設定しても、1 枚目が所望の誘電率を達成するためのゲル化度 G となる時間を基準に超臨界開始時 J を設定しても、超臨界乾燥により得られるエアロゲル膜の空孔度には、それ程差はなく、誘電率のばらつきは小さい。

10

【 0 0 5 9 】

この場合の超臨界乾燥開始時 J の設定は、基準となる湿潤ゲル膜付与基材(例えば 1 枚目の湿潤ゲル膜付与基材)のゲル化度をモニタし、そのゲル化度(1 枚目であれば  $g_1$ )が所定値 G となったときを超臨界乾燥開始時 J として設定してもよいし、抑制解除時 K 以後のゲル化反応速度が予め分かっている場合には、抑制解除時 K からゲル化度が所定値 G に達するまでの時間を算出できるので、算出により求められる時間経過後を、超臨界乾燥開始時 J と設定しておいてもよい。

20

【 0 0 6 0 】

尚、エアロゲル膜を 1 枚ずつ製造する場合は、主として、基材に湿潤ゲル膜を付与した後、超臨界乾燥の準備が整うまで、ゲル化反応を抑制的に調整し、その後、適宜ゲル化反応の進行抑制を解除し及び/又は進行を促進する。所定値 G は、エアロゲル膜の誘電率、損失が最小となるようなゲル化度を、具体的に設定すればよい。尚、ゲル化反応の進行抑制工程は、複数枚のゲル膜を製造する場合と同様に、( a ) ( b ) いずれの方法であってもよい。

【 0 0 6 1 】

〔 第 2 のゲル化度調整方法 〕

次に、第 2 のゲル化度調整方法について説明する。

30

【 0 0 6 2 】

第 2 ゲル化度調整方法は、湿潤ゲル膜付与基材の夫々についてゲル化反応の開始から超臨界乾燥の開始までの設定時間に応じて、ゲル化反応速度を制御する方法で、複数枚のエアロゲル膜を高効率で生産する場合には、一斉に行う超臨界乾燥開始時 J でのゲル化度が略同レベルとなるように、順次作製される湿潤ゲル膜付与基材のゲル化反応速度を制御する方法である。つまり、ゲル化反応の開始時 S から、超臨界乾燥開始時 J までの時間( J - S ) に応じてゲル化反応速度を選択する方法で、一斉に超臨界乾燥に供される複数枚の湿潤ゲル膜付与基材のうち、最初に作製される 1 枚目の湿潤ゲル膜のゲル化反応速度を遅くし、後で作製されるもの程、ゲル化反応速度が速くなるようにすればよい。

40

【 0 0 6 3 】

ここで、ゲル化反応速度を制御する具体的方法としては、ゲル化反応の進行を促進するゲル化促進剤及び/又はゲル化反応の進行を抑制するゲル化抑制剤を用いることにより行なう。

【 0 0 6 4 】

ゲル化抑制剤としては、第 1 のゲル化度調整方法で用いたゲル化抑制剤、例えばぎ酸、酢酸等の有機酸を使用することができる。ゲル化促進剤としては、上記ゲル化反応のうち、( 1 ) 式で示される金属アルコキシドの加水分解反応を促進するものであってもよいし、( 2 ) 式で示されるシランテトラオール重合反応を促進するものであってもよい。前者としては、pH を 4 以下とするもので、具体的には塩酸などが用いることができ、後者

50

としてはpHを10以上とするもので、具体的にはアンモニアなどを用いることができる。いずれも濃度が大きいほど、ゲル化反応速度が速くなる。以上のようなゲル化促進剤、ゲル化抑制剤は、主として水溶液として用いられることから、ゲル化開始液(水)との混合液として用いられると考えることができる。よって、ゲル化開始液の組成(ゲル化促進剤及びゲル化抑制剤の種類、濃度等)、あるいはゲル化開始液と金属アルコキシドを混合してなる原料液の組成を適宜変えることによって、ゲル化反応速度を変えることができる。

#### 【0065】

反応速度を変えるためのゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、量は、各薬剤の量と時間経過に伴うゲル化度との関係に関するデータに基づいて適宜選択すればよい。すなわち、各薬剤に関するゲル化反応速度データに基づいて、ゲル化反応開始時S(金属アルコキシドとゲル化開始液との混合時に相当)から、超臨界乾燥開始時Jまでの保持時間に

10

#### 【0066】

たとえば、テトラメトキシシランのエタノール溶液とゲル化促進剤としてのアンモニア水との混合液におけるゲル化度と時間との関係は、図9に示すようになる。図9において、横軸は混合後すなわちゲル化反応開始からの経過時間であり、縦軸はゲル化度に相当する $1035\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収強度であり、強度が大きいほどゲル化反応が進んでいることを示している。従って、アンモニア水の濃度が高くなるほど、ゲル化は短時間で進行することがわかる。よって、超臨界開始時のゲル化度Gに相当する吸収強度 $G_p$ を定めれば、各濃度のアンモニア水について、赤外吸収強度が所定値 $G_p$ となるのに要する時間を求めることができる。このようにして、各アンモニア水の濃度について、所定ゲル化度 $G_p$ となるまでに要する時間との関係をグラフにあらわすと、図10のようなグラフが得られる。図10から、アンモニア水の濃度と所定ゲル化度G(又は $G_p$ )となるまでの時間とは比例関係にあることがわかる。つまり、アンモニア水の濃度に応じてゲル化反応速度が異なり、ゲル化反応速度はアンモニア水濃度に比例している。

20

#### 【0067】

よって、図10のようなゲル化反応速度データに基づけば、所定ゲル化度G(又は $G_p$ )までの保持時間tに応じて、湿潤ゲル膜の形成に用いるゲル化促進剤(例えばアンモニア)の濃度を設定することができる。基材毎に組成が異なるゲル化開始液又は原料液を用いることにより、保持時間(ゲル化時間)tが異なっても超臨界乾燥開始時Jにおけるゲル化度を所定値Gとすることができる。

30

#### 【0068】

つまり、一斉に超臨界乾燥に供する所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材のうち、1番目に湿潤ゲル膜が形成される基材(1枚目)から、定期的に2枚目、3枚目...と湿潤ゲル膜を形成していく場合、処理順番が決まれば、2枚目、3枚目...のゲル化反応開始時 $S_i$ (iは処理順番を表す正の整数)が決まる。一方、1枚目のアンモニア水の濃度が決まり、超臨界乾燥に供する所定のゲル化度Gが決まれば、1枚の湿潤ゲル膜付与基材を基準として超臨界乾燥開始時Jが決まる。よって、各基材について、ゲル化反応開始時 $S_i$ からゲル化度Gにまで要する時間を $(J - S_i)$ として求めることができるので、 $(J - S_i)$ の時間で、所定のゲル化度Gに到達できるアンモニア濃度を選択すればよい。

40

#### 【0069】

このようにして、ゲル化反応開始時から超臨界乾燥開始時までの保持時間が異なる基材毎に、アンモニア水濃度を選択すると、図11のようになる。図11は、横軸は時間を表わしており、縦軸はゲル化度に相当する赤外吸収強度を示している。そして、処理順番が遅くなるほど、換言するとゲル化反応開始時Sにおけるiの値が大きくなるほど、アンモニア水の濃度を大きくし、且つアンモニア水の濃度は超臨界開始時Jで所定のゲル化度Gとなるゲル化反応速度とすることができる濃度を選択している。よって、同じロットの湿潤ゲル膜付与基材は、1枚目( $S_1$ )を基準として設定した超臨界開始時Jにて、ゲル化度が略同レベルとなっている。

50

## 【0070】

尚、アンモニア水の濃度を変える場合に限らず、塩酸等のほかのゲル化促進剤についても、濃度と所定ゲル化度に到達できる時間との関係のデータに基づけばよい。また、ゲル化促進剤とゲル化抑制剤を併用することもでき、この場合も同様に、ゲル化促進剤及びゲル化抑制剤の種類、濃度と所定ゲル化度に到達できる時間（ゲル化反応速度）との関係を表すデータベースを作成すればよい。

## 【0071】

各基材の処理順番、すなわちゲル化反応開始時  $S_i$  更には超臨界乾燥開始までの保持時間（ $J - S_i$ ）が一義的に決まっている場合、処理順番に応じてゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、使用量を選択したゲル化開始液を予め準備しておけばよく、1枚目を基準として所定ゲル化度  $G$  に到達する時間を超臨界乾燥時  $J$  として設定しておけばよい。

10

## 【0072】

一方、処理順番に従ってゲル化反応開始時  $S_i$ 、ひいては（ $J - S_i$ ）が予め決められていない場合であっても、例えば、図12に示すような制御機構に基づいて、各基材毎に、ゲル化開始液又は原料液の組成を選択して、第2ゲル化度調整方法を実施することができる。すなわち、基材が1枚目であるか否かを判断し（#1）、1枚目であればゲル化度が超臨界乾燥すべき所定値  $G$  になるまでに要する時間  $T$  及び超臨界乾燥開始時  $J$  を算出する（#2）。1枚目でない場合にはゲル化開始時間  $S_i$  を記録する（#3）とともに、#2で算出した時間  $T$ （超臨界乾燥開始時  $J$ ）に基づいて、処理しようとする基材についての超臨界乾燥開始時  $J$  までの保持時間  $t_i$ （ $J - S_i$  として求められる）を算出する（#4）。

ここで、 $i$  は、基材の処理順番を表わす正の整数である。そして、算出した時間  $t_i$ 、並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の組成とゲル化反応速度等のデータに基づいて、時間  $t_i$  でゲル化度が所定値  $G$  になるのに要するゲル化開始液又は原料液の組成（例えば、ゲル化促進剤としてアンモニアを用いる場合であれば、アンモニア水の濃度）を選択し（#5）、その組成となるアンモニア促進剤量を添加指示（#6）し、所望の組成を有するゲル化開始液又は原料液の組成を調製することができる。このような方法によれば、超臨界乾燥開始時  $J$  を一斉に超臨界乾燥に供するロット毎に設定でき、またゲル化開始液を基材毎に調製すればよいので、汎用性が広がる。

20

## 【0073】

尚、エアロゲル膜を1枚ずつ作製する場合には、基材に湿潤ゲル膜を付与してからゲル化度が所定値に到達するまでの時間  $t$  は、使用する原料液の組成等により一義的に決まるので、当該組成に応じて超臨界乾燥開始時  $J$  を設定すればよい。逆に超臨界開始時  $J$  が決められている場合には、ゲル化反応速度データ等に基づいて、適宜原料液（ゲル化開始液）の組成を選択すればよい。

30

## 【0074】

〔湿潤ゲル膜付与基材の形成方法〕

次に、湿潤ゲル膜付与基材の形成工程について説明する。

## 【0075】

湿潤ゲル膜付与基材の形成は、基材を回転しつつ、基材上に金属アルコキシド及びゲル化反応を開始させる水、必要に応じてゲル化促進剤、ゲル化抑制剤などを供給することにより行なう。

40

## 【0076】

供給方法としては、（1）金属アルコキシドとゲル化反応を開始させる水（ゲル化開始剤）を別々に供給して基材上で混合されるようにしてもよいし、（2）予め金属アルコキシドと水等を混合してなる原料液を基材上に供給してもよい。

## 【0077】

上記第1及び第2のゲル化度調整方法を実現するためのゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤は、原料液を用いる場合には、原料液内に混合すればよく、別々に供給する場合には、ゲル化開始剤に想到する水に混合すればよい。すなわち、ゲル化促進剤、ゲル化抑制剤を水溶液として用いれば足りる。

50

## 【 0 0 7 8 】

( 1 ) 金属アルコキシドとゲル化開始液 ( 水、又はゲル化促進剤及び / 若しくはゲル化抑制剤の水溶液 ) を別々に供給して基材上で混合する場合には、混合時点からゲル化反応が開始することになるので、上記第 1 のゲル化度調整方法、第 2 のゲル化度調整方法のいずれとも組み合わせることができる。

## 【 0 0 7 9 】

基材上での混合方法としては、同時に金属アルコキシドとゲル化開始剤を供給してもよいし、金属アルコキシドを供給した後、ゲル化開始液を供給してもよい。いずれの場合も、金属アルコキシドとゲル化開始液とが混合された時点から、ゲル化反応が開始することとなる。供給は、通常、基材上に溶液を塗布することにより行なうが、アンモニアのように揮発性物質を使用する場合、気体状態で供給させてもよい。例えば、金属アルコキシド及び水等が塗布された基材を密閉容器に入れ、密閉容器内を当該気体 ( 例えばアンモニア ) 雰囲気で充満させると、基材上に形成される金属アルコキシドの膜に当該気体が溶解することにより、あるいは金属アルコキシドと当該気体の接触界面にて供給されることとなつて、ゲル化反応進行の促進又は抑制が図られる。

## 【 0 0 8 0 】

( 2 ) 原料液を基材上に供給する場合、処理しようとする基材毎に原料液を調製することもできるし、一斉に超臨界乾燥を行なうロット毎に調製することもできる。

## 【 0 0 8 1 】

第 1 のゲル化度調整方法と組み合わせる場合には、基材毎に原料液を調整してもよいし、ロット毎に原料液を調整してもよい。ロット毎に原料液を調製する場合、処理順番が後になる程、保持時間は長くなるが、抑制解除時 K までの間は、ゲル化反応の進行が遅く、抑制解除時 J におけるゲル化度の差異は小さくて済むからである。

## 【 0 0 8 2 】

一方、第 2 のゲル化度調整方法と組み合わせる場合には、処理しようとする基材毎に原料液を調製する必要がある。基材の処理順番 ( 湿潤ゲル膜の形成順番 ) に応じて、換言すると超臨界乾燥開始時までの保持時間に応じたゲル化反応速度となるように原料液を調製する必要があるからである。また、ゲル化反応の進行が抑制されることなくロット毎に調製した場合、湿潤ゲル膜の形成順番が後になるに従って、ゲル化反応が進行して粘度が高くなった原料液を供給することになり、一定回転数の基材に滴下した場合、膜厚が異なることになるからである。例えば、テトラメトキシシラン 30 g、エタノール 70 g、水 14 g、30% アンモニア水 0.1 g を混合してなる原料液を、一定回転数の基材に滴下塗布した場合、原料液調整後からの経過時間により、ゲル化度に相当する赤外吸収率が異なり、表 1 に示すように膜厚が異なった湿潤ゲル膜が形成されることになる。

## 【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

ゲル化開始後の経過時間	10分	1時間	2時間
赤外吸収率 (%)	50	82	98
膜厚 (μm)	0.5	1.5	5

## 【 0 0 8 4 】

但し、第 2 のゲル化度調整方法を採用する場合であっても、次のような場合には、ロット毎に原料液を調製してもよい。すなわち、原料液の粘度に応じて、基材の回転数を制御することにより、膜厚を一定にすることができる場合である。具体的には、ゲル化度 ( 粘度または赤外吸収率 ) と基材の回転数及び厚みの関係をデータとして保持しておき、原料液のゲル化度を上記ゲル化度の測定方法に準じて測定し、そのゲル化度に応じて、所望の厚みとなる回転数を算出し、基材の回転数をその回転数に設定するようにすればよい。

## 【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

尚、上記のように回転数を制御する場合であっても、最後の基材への供給に支障が出ないように、原料液におけるゲル化反応速度をあまり速くなりすぎないように、原料液を収容しているタンクを低温に保持しておくことが好ましい。また、原料液の組成も、最後の基材への供給において粘度が高くなりすぎない程度のゲル化反応速度となるような原料液組成とすることが好ましい。

【0086】

〔エアロゲル膜製造装置〕

次に、上記本発明のエアロゲル膜の製造方法を実施できるエアロゲル膜製造装置について説明する。

【0087】

本発明のエアロゲル膜製造装置の基本的構造は、図13に示すように、

A：基材を支持固定する基材支持手段、

B：基材支持手段により支持されている基材上に湿潤ゲル膜を形成する湿潤ゲル膜付与手段、

C：湿潤ゲル膜付与手段により基材上に湿潤ゲル膜を付与してなる湿潤ゲル膜付与基材を複数枚保持できる保持手段、

D：保持手段に保持された複数枚の湿潤ゲル膜付与基材を、超臨界媒質中で乾燥させるための超臨界乾燥手段、

E：保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材のゲル化度が所定値に達したときに、超臨界乾燥手段による乾燥を開始させる超臨界乾燥開始制御手段を備えている。以下、各手段について、順に説明する。

【0088】

A：基材支持手段

基材支持手段は、円板上の基材を支持できるものであればよいが、湿潤ゲル膜を形成する原料となる金属アルコキッド等の溶液をスピコートできるように、基材を支持しつつ回転できる回転支持台及び回転支持台を回転させる回転機構を備えたものが好ましい。

【0089】

回転支持台としては、真空吸着により基材を固定できるものであることが好ましい。回転支持台は、密閉容器に収納されていることが好ましい。基材上に供給される液から、アルコール等の溶媒が揮発するのを防止するためである。また、湿潤ゲル膜の形成において、ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を気体状態で供給する場合には、密閉容器内をゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の気体で充満させて、ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の雰囲気を作ることにより行なうことができるからである。この場合、基材支持手段を収納する密閉容器は、容器内の空気を喚起できる手段を備えている。

【0090】

回転機構は、基材を載置固定しつつ、回転できるモータ等のアクチュエータであればよいが、エアロゲル膜の製造方法として、ロット毎に調製した原料液を用いて、第2のゲル化度調整方法を採用する場合、換言すると基材毎に回転数を設定する必要がある場合には、原料液のゲル化度を測定するゲル化度測定手段、及び測定されたゲル化度に応じて基材の回転数を制御する回転数制御手段を備えていることが好ましい。

【0091】

原料液のゲル化度測定手段としては、上記のゲル化度測定方法の項で説明したような光散乱の変化によりゲル化度測定装置、または粘度変化により測定する測定装置を用いることができる。また、回転数制御手段としては、ゲル化度測定手段から、出力されたゲル化度に応じて、回転数を演算する演算部と、演算結果の回転数で上記回転機構を回転させる回転数制御部を備えたものが挙げられる。

【0092】

また、第2のゲル化度調整方法を採用する場合であっても、基材の処理順番に応じて、ゲル化促進剤の種類及び/又は使用量を設定する方法を採用する場合、基材支持手段は、例え

10

20

30

40

50

ば、図12に示す制御を実施できるように、処理時検出手段及び組成選択手段を備えていることが好ましい。ここで、処理時検出手段は、例えば1枚目であるか否か等の処理順番を判断するカウンタ、及び現に回転している基材へ湿潤ゲル膜を付与する時間（処理時）を記録するタイマ等を具備したものが挙げられる。湿潤ゲル膜を付与するときとは、具体的には基材上に湿潤ゲル膜の原料液、又は金属アルコキシドとゲル化開始液が供給されたときをいう。組成選択手段は、処理時検出手段で得られた処理時と、ゲル化促進剤の濃度等と反応速度に関するデータを基に、ゲル化促進剤の使用量等を選択するものである。組成選択手段の選択結果は、湿潤ゲル膜付与手段（特に、後述する組成調製手段）へ入力され、そこで選択結果に基づいてゲル化促進剤を含む溶液（原料液またはゲル化開始液）の組成が調製される。

10

#### 【0093】

尚、基材支持手段は、1枚の基材だけを支持するものに限定されず、複数枚の基材を支持できるものであってもよい。この場合、支持されている全部の基材が、回転機構により回転するようになっていてもよいし、回転機構により回転する基材は1枚だけで、残りの基材が回転されずに保持されるようになっていてもよい。

#### 【0094】

##### B：湿潤ゲル膜付与手段

上記湿潤ゲル膜付与手段は、湿潤ゲル膜を形成する金属アルコキシド（シリコンアルコキシドモノマー又はオリゴマーを含む溶液）及びゲル化反応を開始させる水、さらに必要に応じてゲル化促進剤、ゲル化抑制剤を、上記支持手段により支持されている基材上に所定量供給して湿潤ゲル膜を形成するもので、その基本的構成は、1 金属アルコキシド、水、ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を混合してなる原料液、すなわち既にゲル化反応が開始している原料液を基材上に供給するタイプ、2 金属アルコキシドと、ゲル化反応を開始させる水並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤（以下、水並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の混合液を「ゲル化開始液」という）を別々の容器に保管しておいて、これらを各容器から基材上に供給するタイプ、すなわち基材上でゲル化反応を開始させるタイプに大別される。以下、各タイプの湿潤ゲル膜付与手段の具体的構成について説明する。

20

#### 【0095】

##### 1 原料液供給タイプ

このタイプに属するゲル膜付与手段は、原料液が入った原料液用タンクと、該原料液用タンクから所定時に所定量の原料液を基材上へ供給する原料液供給手段とから、基本的に構成される。

30

#### 【0096】

上記原料液供給手段としては、ポンプ等により所定量の原料液を基材上に所定量滴下する滴下型ノズルや、所定量の原料液をスプレーコーティングするスプレー型ノズルなどを用いることができる。

#### 【0097】

上記原料液用タンクに入れる原料液は、基材毎に調製した原料液を入れる場合や、一斉に超臨界乾燥に供される所定枚数分、すなわち1ロット分調製した原料液を入れる場合がある。

40

#### 【0098】

1 原料液供給タイプの湿潤ゲル膜付与手段が、先に説明した第1のゲル化度調整方法と組み合わせられる場合には、基材毎に調製した原料液はもちろん、1ロット毎に調製した原料液のいずれも用いることができる。第1のゲル化度調整方法は、最初ゲル化反応の進行を抑制しているため、ロット毎に調製された原料液は、原料液用タンク内でのゲル化反応の進行は遅く、湿潤ゲル膜付与時点でのゲル化度はそれ程、差がないからである。

#### 【0099】

一方、1 のタイプの湿潤ゲル膜付与手段が、上記第2のゲル化度調整手段と組み合わせられ、且つ基材の回転数が一定又は基材が回転されない場合には、基材毎に、所望のゲル

50

化反応速度を実現するような原料液を調整する必要がある。この場合、原料液用タンクとしては、原料液の組成を調整する第1組成調製手段を備えていることが好ましい。ここで、原料液の組成を調製する第1組成調製手段とは、金属アルコキシド用タンクと、水並びにゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を混合したゲル化開始液用タンクを夫々準備し、各基材毎に所望のゲル化反応速度を実現できるゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、濃度となるように、各タンクから原料液用タンクに配合する配合量を選択するものである。ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、濃度等は、併設されているゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、濃度等と反応速度との関係を示すデータに基づいて決定される。第1組成調製手段を備えている場合には、基材の保持時間に応じた組成を有する原料液が、各基材毎に、原料液用タンクに入れられ、その原料液は、原料液供給手段により基材上に供給される。このようにして、基材毎に反応速度を調節することができる。

10

#### 【0100】

第2のゲル化度調整方法を採用する場合で、且つ原料液がロット毎に調製される場合、本発明のエアロゲル膜の製造方法で説明したように、基材の処理順番に拘わらず、膜厚が等しい湿潤ゲル膜を形成するために、原料液のゲル化度に応じて、供給される基材の回転数を制御する必要がある。よって、この場合には、基材支持手段の1構成要素であるゲル化度測定手段によって、原料液タンク内の原料液のゲル化度が測定される必要がある。測定値(ゲル化度)は、電気信号に変換されて、回転数制御手段へ入力される。そして、回転数制御手段により原料液のゲル化度に応じた回転数で回転させられている基材上に、ゲル化度が測定された原料液用タンクの原料液が、原料液供給手段により供給される。

20

#### 【0101】

##### 2 金属アルコキシドとゲル化開始液を別々に供給するタイプ

2 のタイプに属する湿潤ゲル膜付与手段は、金属アルコキシド用の第1タンク、ゲル化開始液用の第2タンク、及び各タンクから基材支持手段に支持されている基材上に各液を供給する供給手段とから、基本的に構成され、その具体的構成は、図14～図16に示されるような構成が挙げられる。

#### 【0102】

図14に示す湿潤ゲル膜付与手段20は、金属アルコキシド用の第1タンク21とゲル化開始液の第2タンク22と、夫々のタンク21, 22に接続された供給管21a, 22aが同軸ノズル23に接続されたもので、同軸ノズル23から、金属アルコキシド及びゲル化開始液が同時に、基材支持手段30の回転支持台31に支持された基材10上に滴下される。

30

#### 【0103】

図15に示す湿潤ゲル膜付与手段20'は、金属アルコキシド用の第1タンク21とゲル化開始液の第2タンク22と、夫々のタンク21, 22に接続された供給管21b, 22bの先端部分が一体化されたノズル24とからなる。この湿潤ゲル膜付与手段20'では、一体化されたノズル24部分で金属アルコキシドとゲル化開始液とが混合されるので、正確には基材10上で混合、ゲル化が開始されることにはならないが、先端の滴下ノズル24部分から基材10へ滴下されるまでに要する時間は極めて短く、ゲル化開始時間は基材上に供給されたときとほぼ同等であると考えられ、基材10上に供給されたときをゲル化開始時として扱うことができる。尚、この湿潤ゲル膜付与手段20'は、各液を供給する供給手段が、各タンク21, 22から先端のノズル24部分までは別々の供給管21b, 22bを通過しているので、金属アルコキシドとゲル化開始液の供給量が異なる場合に好ましく用いられる。

40

#### 【0104】

図16に示す湿潤ゲル膜付与手段20''は、金属アルコキシド用の第1タンク21及び第1タンク21に接続された第1ノズル21c、ゲル化開始液用の第2タンク22及び第2タンク22に接続された第2ノズル22cを備えたものである。すなわち、供給手段が、金属アルコキシドとゲル化開始液を別々に供給する別個の2つのノズル21c, 22cか

50

ら構成されている。このような供給手段を用いる場合には、図16に示すように、第1ノズル21c及び第2ノズル22c夫々から、各液を同時に滴下してもよいし、図17に示すように、まず第1ノズル21cから金属アルコキシドを滴下して基材10上に金属アルコキシド膜を形成した後(図17(a))、第2ノズル22cからゲル化開始液を滴下してもよい(図17(b))。図17に示す湿潤ゲル膜付与手段の場合、ゲル化開始液が滴下された時点がゲル化反応開始時となる。

#### 【0105】

2のタイプ(金属アルコキシドとゲル化開始液を別々に供給するタイプ)の湿潤ゲル膜付与手段を用いれば、図14~図16に示すいずれの構成であっても、ゲル化開始液の組成、供給量(ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、濃度に相当)をコントロールすることにより、基材上に形成される湿潤ゲル膜のゲル化反応速度を制御することができる。本発明に係る第2のゲル化度調整方法を実施できる。

10

#### 【0106】

ゲル化開始液の供給量(第2タンクからの排出量)をコントロールする場合には、図15または図16に示す構成の湿潤ゲル膜付与手段20'、20"を用い、第2タンク22に接続された供給管22bまたは第2供給ノズル22cに適宜供給量コントローラ等を備え付けておけばよい。一方、ゲル化開始液の組成を調製する場合には、水を入れたタンク、ゲル化促進剤を入れたタンク、ゲル化抑制剤を入れたタンク等から、所望の組成となるように、水、ゲル化促進剤、ゲル化抑制剤を添加混合する第2組成調製手段を備えておくことが好ましい。第2組成調製手段は、例えば各タンクから所定量を使用する供給ポンプと、供給ポンプの吐出量を決定する指令部とからなり、この指令部には、前述の基材支持手段の1構成要素である組成選択手段から選択された組成が入力されるようになっている。

20

#### 【0107】

尚、2タイプの湿潤ゲル膜付与手段は、本発明に係る第1のゲル化度調整方法を採用する場合にも適用でき、この場合、ゲル化開始液の組成及び使用量は、1ロット内の全部の基材について等しくてよいので、第2タンクから基材へ供給される量を常に一定量に設定しておけばよい。

#### 【0108】

また、図14~図17に示されている供給手段は、いずれも滴下型ノズルであったが、スプレーコーティング型ノズルであってもよい。

30

#### 【0109】

さらに、ゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤が気体状態で供給される場合、図18に示すように、回転支持台31を密閉容器33内に保持し、ゲル化開始液用の第2タンク22からゲル化開始液を供給する手段として、スプレーあるいは送風機等を用いて、気体状態のゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤を密閉容器33内に充満させるようにすればよい。尚、金属アルコキシドについては、図16に示す湿潤ゲル膜付与手段20"と同様に、金属アルコキシド用の第1タンク21に接続された第1ノズル21cにより供給すればよい。そして、金属アルコキシドを先ず基材10上に滴下し、ついで密閉容器33を密閉した状態でゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤のガスを供給して、金属アルコキシド膜を当該ガスで暴露することにより、金属アルコキシドとゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤とが混合されることとなって、ゲル化反応を開始させることができる。

40

#### 【0110】

C: 保持手段

本発明に用いられる保持手段は、湿潤ゲル膜が付与された湿潤ゲル膜付与基材を保持できる容器であり、複数枚のエアロゲル膜を高効率で生産する場合には、一斉に超臨界乾燥を行なおうとする所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を保持できる保持容器である必要があるが、1枚ずつ製造する場合には、基材支持手段が保持手段と兼用されていてもよい。すなわち、基材に湿潤ゲル膜を形成した後も、超臨界乾燥開始時までの間(ゲル化反応が所定ゲル化度まで進行する間)、基材を基材支持台に載置した状態で静置しておいてもよい。

#### 【0111】

50

保持手段が基材支持手段と兼用されている場合、あるいは基材支持手段とは別に設けられた保持容器のいずれであっても、密閉できるようになっていることが好ましい。周囲の環境（温度、湿度など）の影響を受けることなく、ゲル化反応を進行させることができるからである。また、基材支持手段とは別に設けられた保持容器の場合、密閉できれば、保持容器に保持した状態で、超臨界乾燥に付することが出来るからである。また、収納容器を密閉容器で密閉し、容器内をアルコール又は水の飽和蒸気で満たすことにより、アルコールの揮発あるいは湿潤ゲル膜の乾燥を防止することができるので、金属アルコキシドの急激な加水分解反応を抑制できるからである。尚、保持容器は、超臨界乾燥工程中でも溶媒により腐食しない材質、例えばステンレス製であることが好ましい。

**【 0 1 1 2 】**

保持容器が密閉できないタイプの場合には、保持手段は、保持容器と更にこれを収納密閉する密閉容器で構成されていることが好ましい。超臨界乾燥は、密閉状態で行う必要があるからである。尚、ここで用いられる密閉容器は、保持容器と同様に、超臨界乾燥工程で溶媒により腐食しない材質、例えばステンレスで構成されていることが好ましい。

**【 0 1 1 3 】**

本発明に用いる保持手段には、さらに温度制御手段を備えていることが好ましい。温度制御手段としては、レギュレータ付きヒータ及び/又は冷却器などを用いることができ、ヒータ又は冷却器は保持容器に取り付けられていてもよいし、密閉容器を有する場合には密閉容器に取り付けられていてもよい。

**【 0 1 1 4 】**

上記温度制御手段は、ゲル化反応の進行促進又は抑制のために備えられている。すなわち、ゲル化反応速度は温度に依存するため、温度制御手段で保持容器内の温度コントロールを行なうことにより、ゲル化反応速度を変えることができるからである。例えば、所定枚数揃うまでは温度制御手段により保持容器内を低温に保持して、ゲル化反応の進行を抑制し、所定枚数揃った後で加温することによりゲル化反応を促進するようにすれば、第1のゲル化度調整方法を実施することができる。また、ぎ酸や酢酸のように、加熱により分解するゲル化抑制剤を使用した場合には、所定枚数揃った後、温度制御手段で加温することによりゲル化抑制剤を分解してゲル化反応の抑制を解除するという第1のゲル化度調整方法を実施することができる。あるいは、ゲル化促進剤を用いた場合であっても、最初に形成された湿潤ゲル膜付与基材の収納時には保持容器内を低温に保持し、湿潤ゲル膜付与基

**【 0 1 1 5 】**

さらに、本発明の保持手段には、上記温度制御装置に代えて又は温度制御装置とともに、電磁波照射手段を備えたものであってもよい。電磁波照射手段は、保持容器の外周壁に取り付けていてもよいし、密閉容器を有する場合には、その内壁に取り付けられていてもよい。図19に示す保持手段40は、保持容器41が密閉容器42内に密閉収納されたものであって、密閉容器42の内周壁に、保持容器41の外周壁を囲むように、電磁波照射手段43として紫外線を照射する紫外線ランプが取り付けられている。このような保持手段40を、ぎ酸や酢酸のように電磁波照射により分解されるゲル化抑制剤と併用すれば、湿潤ゲル膜付与基材が所定枚数揃った時点で、当該収納手段にて電磁波照射により抑制を解除するという第1のゲル化度調整方法を実施することができる。

**【 0 1 1 6 】**

D：超臨界乾燥手段

超臨界乾燥手段としては、従来より公知の超臨界乾燥装置を用いることができる。

**【 0 1 1 7 】**

公知の超臨界乾燥装置としては、特に限定しないが、超臨界流体として二酸化炭素を使用

10

20

30

40

50

した抽出法を用いた装置が挙げられる。これは、オートクレーブ中に二酸化炭素を注入し、圧力100気圧、温度80に上昇させ、圧力・温度を保ったまま二酸化炭素を通気させて、湿潤ゲル膜内に含まれている溶媒（エタノールなど）を置換するもので、上記温度、圧力を約2時間保持した後、温度を80に保ちながら1気圧まで減圧し、続いて室温まで降温すれば、超臨界乾燥を行なうことができる。

【0118】

E：超臨界乾燥開始制御手段

超臨界乾燥開始制御手段とは、保持手段に保持された湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜のゲル化度が所定値Gに到達したときに超臨界乾燥を開始させるものである。

【0119】

ゲル化度が所定値に到達したときに超臨界乾燥に付する理由は、保持時間とゲル化度、ひいては乾燥により得られるエアロゲル膜の空孔度とは比例関係にあり、さらに誘電率とも比例関係にあるからである。例えば、テトラメトキシラン30g、エタノール70g、水14g、30%アンモニア水0.1gの混合液を基材に供給して、膜厚0.5 $\mu$ mの湿潤ゲル膜付与基材を3枚作成し、基材への供給時から超臨界乾燥開始時までの時間（ゲル化時間）を5分、50分、2時間とした。各ゲル化時間の湿潤ゲル膜のゲル化度（赤外吸収率）を測定し、さらに超臨界乾燥して得られたエアロゲル膜の空孔率、比誘電率を測定した結果を表2に示す。

【0120】

【表2】

ゲル化時間	5分	50分	2時間
赤外吸収率 (%)	50	80	98
比誘電率	3.0	2.3	1.7
空孔率 (%)	33	56	76

【0121】

表2からわかるように、同じ組成の原料液を使用し、膜厚を等しくしても、作成されたエアロゲル膜の誘電率は、放置時間、すなわちゲル化時間に依存し、ゲル化時間が長いほど、空孔率が大きくなって、比誘電率が小さくなる。一方、ゲル化反応が進みすぎると、顆粒状態になって、膜を形成できなくなる。よって、所望の誘電率を有するエアロゲル膜を得るためには、低誘電率、低損失のエアロゲル膜を形成できる所定ゲル化度Gで超臨界乾燥を開始する必要がある。ここで、所定のゲル化度Gは、具体的には、比誘電率が1.5以下となるように、空孔率85~99%となるゲル化度、例えば、1035 $\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収率（相対強度）で90%以上である。尚、複数枚を1ロットとして超臨界乾燥を一斉に開始する場合には、所定のゲル化度Gで、所定枚数の湿潤ゲル膜のゲル化度が略同レベルとなっている必要がある。

【0122】

本発明で用いられる超臨界乾燥開始制御手段としては、湿潤ゲル膜のゲル化度が所定値Gに到達した時点で、乾燥開始指令信号を超臨界乾燥手段、必要に応じてさらに保持手段にむけて出力するものである。

【0123】

保持手段に保持されている湿潤ゲル膜付与基材が、湿潤ゲル膜形成後（ゲル反応開始時）から所定時間で所定のゲル化度に到達することが予め決められている場合、当該時間経過後に超臨界乾燥を開始するように設定しておけばよい。

【0124】

例えば、複数枚を1ロットとして製造する場合で第2第2のゲル化度調整方法を採用する場合、基準となる湿潤ゲル膜付与基材（例えば、1枚目）が、湿潤ゲル膜形成後（ゲル反応開始時）から所定時間で、所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材がいずれも略同レベル（所定のゲル化度G）となる時Jが演算等により求められている場合には、その演算結果に応じ

10

20

30

40

50

て、所定時間経過後に超臨界乾燥を開始するように設定、すなわち開始指令信号を出力するようにしておけばよい。この場合の超臨界乾燥開始制御手段は、略同レベル（所定のゲル化度）となる時を求める演算部、及び該演算部の結果である時間Jに、超臨界乾燥を開始させる指令を保持手段及び/又は超臨界乾燥手段に出す第1超臨界開始指令部を備えている。

**【0125】**

一方、超臨界乾燥開始時が演算により求められない場合であっても、超臨界乾燥開始制御手段が、保持手段に保持されている湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜のゲル化度を測定するゲル化度測定部と、該測定手部により測定される湿潤ゲル膜のゲル化度が所定値となったときに超臨界乾燥を開始させる第2超臨界開始指令部を備えているものであればよい。

10

**【0126】**

上記ゲル化度測定部としては、上記ゲル化度の測定方法の項で説明した湿潤ゲル膜のゲル化度測定方法、すなわち湿潤ゲル膜の光吸収又は光散乱の強度によりゲル化度を知らることができる装置を用いることができる。

**【0127】**

上記第2超臨界開始指令部としては、ゲル化度測定装置（赤外吸収装置）から得られるデータ（例えば $1035\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収率）が所定値であるかどうかをコンパレータ等で判断し、所定値となったときに超臨界乾燥を開始させる指令信号を保持手段及び/又は超臨界乾燥手段に向けて出力するマイコン等であればよい。

**【0128】**

20

本発明の製造装置は、製造方法に応じて、以上のような各手段の態様を適宜選択組合せたものである。

**【0129】****【実施例】**

次に、本発明のエアロゲルの製造方法及び製造装置を、具体的実施例に基づいて説明する。

**【0130】****〔第1のゲル化度調整方法〕**

実施例1；

第1のゲル化度調整方法を採用したエアロゲル膜製造装置、すなわち保持手段に温度制御手段が取り付けられているエアロゲル膜製造装置を用いた。湿潤ゲル膜付与手段は図16に示すタイプ、すなわち、金属アルコキシド用の第1タンクと、ゲル化開始液用の第2タンクと、各タンクに接続された第1供給ノズル及び第2供給ノズルを備えたもので、各供給ノズルは、基材支持手段である回転支持台の上方に滴下口がくるように設置されている。

30

**【0131】**

以上のようなエアロゲル膜製造装置を用いて、第1タンクには、アルコキシド溶液としてテトラメトキシシラン30gとエタノール70gの混合液を入れ、第2タンクには、ゲル化促進剤としてアンモニア1g、ゲル化抑制剤としてぎ酸1g及び水100gの混合液（ゲル化開始液）を入れた。また、基材として表面に厚さ2000の酸化膜を形成したシリコンを用いた。

40

**【0132】**

このような構成を有する回転支持台に、基材を真空吸着により固定しつつ回転数3000rpmで回転させ、第1タンクから第1供給ノズルを通してアルコキシド溶液を滴下して、基材上にアルコキシド膜を形成する。アルコキシド膜形成後、第2供給ノズルからゲル化開始液を滴下して、厚み0.5µmの湿潤ゲル膜を形成する。

**【0133】**

ゲル化反応が開始された湿潤ゲル膜付与基材No.1を保持手段である保持容器にセットする。

**【0134】**

50

以上の工程を、あと9枚の基材について行ない、新たに作成した湿潤ゲル膜付与基材を、順に保持容器にセットした。

【0135】

作製した湿潤ゲル膜付与基材No. 1～10が保持容器内に揃った時点で、保持容器内を60に加温した。そして、1枚目の湿潤ゲル膜のゲル化度をフーリエ変換赤外吸収法（FTIR法）により測定し、吸収率が100%になるときに超臨界乾燥を開始した。超臨界開始直前（1枚目の湿潤ゲル膜付与基材の赤外吸収率が100%となる時）の湿潤ゲル膜No. 1～10のFTIR分析から得られたSi-O-Si結合のストレッチング・モード（ $1035\text{ cm}^{-1}$ ）のピーク強度を測定した。測定結果を図20に示す。

【0136】

超臨界乾燥は、乾燥容器中に二酸化炭素を注入し、圧力160気圧、温度80に上昇させる。圧力・温度を保ったまま二酸化炭素を通気させ、湿潤ゲル膜に含まれるエタノールと置換した。この状態で約1時間保持した後、温度を80に保ちながら1気圧まで減圧し、続いて室温まで降温する。この超臨界乾燥法により、表面応力による湿潤ゲル膜の収縮やクラックは起こらず、気孔率50%以上のエアロゲル膜を基材上に形成することができる。

【0137】

比較例1；

ゲル化開始液として、水100gとアンモニア1gのみを混合した混合液を用いて、実施例1と同様にして、湿潤ゲル膜付与基材No. 1～10を作成し、保持容器にセットして超臨界乾燥に供した。基材に保持した10枚の湿潤ゲル膜付与基材No. 1～10について、上記と同様にしてFTIRのピーク強度を測定し、最初に形成した湿潤ゲル膜付与基材No. 1の赤外吸収率が100%になったときに、超臨界乾燥を開始した。超臨界乾燥開始直前のNo. 1～10の湿潤ゲル膜のゲル化度の測定結果を、図20に示す。

【0138】

図20において、横軸が保持容器にセットされた湿潤ゲル膜付与基材のNo. であり、縦軸はピーク強度で、No. 1の吸収率を1としたときの相対値で示している。黒丸及び実線は上記実施例1の結果を表わし、白丸及び点線は比較例1のゲル化度を表わしている。実施例については、最初に湿潤ゲル膜が形成され、超臨界乾燥までの保持時間が最も長いNo. 1と最後に湿潤ゲル膜が形成されて保持時間が最も短いNo. 10とのピーク強度はほとんど変わらなかった。これに対し、比較例については、保持時間が最も長いNo. 1ではピーク強度が強く（ゲル化が進んでいる）、保持時間が最も短いNo. 10ではピーク強度が弱く（ゲル化の進行が遅い）、ゲル化度が保持時間に比例していた。つまり、実施例では、湿潤ゲル膜付与基材が10枚揃うまでの間は、ゲル化抑制剤たるギ酸でゲル化反応の進行を抑制していたので、No. 1～10の基材は保持時間が異なっているにも拘わらず、超臨界乾燥開始時のゲル化度が略同程度となっていた。一方、比較例では、ゲル化抑制剤を用いておらず、且ついずれも同じ組成のゲル化開始液（ゲル化促進剤の使用量が同じ）を用いたので、保持時間に応じてゲル化度が異なる湿潤ゲル膜となった。

【0139】

〔第2のゲル化度調整方法〕

実施例2；

図21は、第2のゲル化度調整方法を採用したエアロゲル膜製造装置の湿潤ゲル膜付与手段50、基材支持手段60の構成を示したものである。

【0140】

すなわち、基材支持手段として、回転支持台61が密閉容器62内に設置されていて、回転支持台61は、基材10を真空吸着により固定した状態で回転できるようになっている。回転支持台61には、当該支持台61に載置されている基材10の処理時（処理順番、アルコキシド溶液及びゲル化開始液が供給されるときなど）を検出及び記録する処理時検出手段たるセンサが接続されている。処理検出手段には、組成選択手段として、コンピュータが接続されている。組成選択手段は、データベースのデータに基づいて、処理しよう

10

20

30

40

50

とする基材10についての超臨界乾燥開始時までの保持時間、当該保持時間内に所定のゲル化度とするために必要なゲル化促進剤の種類、濃度等を選択し、選択結果を湿潤ゲル膜付与手段50に備えられている組成調製手段に送る。尚、データベースには、ゲル化促進剤の種類、濃度等と反応速度、所定のゲル化度に達するのに要する時間等に関するデータが保持されている。

#### 【0141】

湿潤ゲル膜付与手段50は、金属アルコキシドを入れた第1タンク51及び該タンク51から基材10に供給する第1供給ノズル51a、ゲル化開始液用の第2タンク52と、第2タンク52に接続されていて、第2タンク52から基材10へゲル化開始液を供給する第2供給ノズル52aを有する。また、第2タンク52は、ゲル化促進剤が入った第3タンク53と第3供給管53aにより接続されていて、第2組成調製手段の指令に応じた量のゲル化促進剤を、第3タンク53から第3供給管53aを通して第2タンク52へ添加するようになっている。第2タンク52には予め水が入れられていて、ゲル化促進剤が所定量添加されることにより、所望のゲル化反応速度を達成できるゲル化促進剤濃度のゲル化開始液を調製できるようになっている。尚、第2組成調製手段としては、組成選択手段の選択結果に応じて、第3タンクからの供給量を決定するマイコン付きポンプを用いた。

10

#### 【0142】

このような湿潤ゲル膜付与手段50は、第1タンク51から第1供給管51aを通じて金属アルコキシドを基材10上に供給するとともに、第2タンク52から、所望のゲル化反応速度を達成できるゲル化促進剤濃度を有するゲル化開始液を、第2供給ノズル52aから基材10上に供給する。

20

#### 【0143】

このようにして形成した湿潤ゲル膜付与基材を順次保持手段たる保持容器に収納保持していく。所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を保持した保持容器において、1枚目の湿潤ゲル膜付与基材が所定ゲル化度となったときには、他の湿潤ゲル膜付与基材も1枚目と略同レベルのゲル化度となっているので、ゲル化度が所定値となったときに、保持容器を密閉して超臨界乾燥機(図示せず)に入れて、超臨界乾燥を開始する。

#### 【0144】

##### 【発明の効果】

本発明のエアロゲル膜製造方法によれば、超臨界乾燥を開始させる湿潤ゲル膜付与基材の湿潤ゲル膜のゲル化度を所定値とすることにより、誘電体として比誘電率ができる限り小さくなるようなゲル化度にまでゲル化反応を進めてから、超臨界乾燥を開始することができる。従って、空孔率、比誘電率のばらつきが小さく、且つ高品質のエアロゲル膜を製作することができる。特に順次作製される所定枚数の湿潤ゲル膜付与基材を一斉に超臨界乾燥に付する方法により、エアロゲル膜を量産する場合、超臨界乾燥開始時の湿潤ゲル膜のゲル化度を所定値で略同レベルとすることにより、湿潤ゲル膜付与工程で生じる基材間の経過時間の差異に起因する低誘電率膜の膜厚や膜特性のばらつきを抑制して、空孔率、比誘電率のばらつきが小さく、且つ高品質のエアロゲル膜を量産することができる。

30

#### 【0145】

また、本発明のエアロゲル膜の製造方法は、金属アルコキシドのゲル化反応の進行をゲル化促進剤及び/又はゲル化抑制剤の種類、濃度等によりコントロールし、これらは供給量により調節できるので、簡易にゲル化度の調整を行なうことができる。

40

#### 【0146】

本発明のエアロゲル膜の製造装置は、本発明の製造方法を実施するもので、この装置を用いてエアロゲル膜を製造することにより、ばらつきが少ない、高品質のエアロゲル膜を高い再現性で製造することができる。しかも、超臨界乾燥開始時を、所定ゲル化度の設定により変えることができ、所定ゲル化度に達成するまでの時間、ゲル化開始液の組成、ゲル化反応速度に応じて適宜設定することができるので、種々の金属アルコキシド及びゲル化促進剤、ゲル化抑制剤に適用できる汎用性のある装置である。

#### 【図面の簡単な説明】

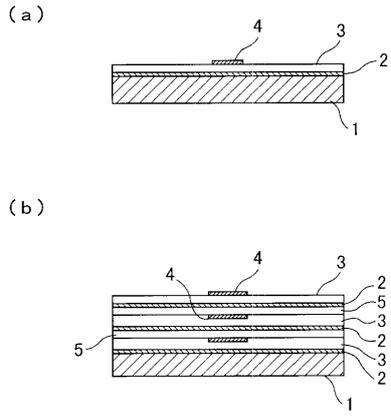
50

- 【図 1】マイクロストリップ基板の構成を説明するための図である。
- 【図 2】エアロゲル膜の製造方法の概要を表した図である。
- 【図 3】光吸収を使用した原料液のゲル化度測定方法の一実施態様を表した図である。
- 【図 4】光吸収を利用したゲル化度測定方法により得られた赤外吸収スペクトルである。
- 【図 5】光吸収を利用して湿潤ゲル膜のゲル化度を測定する方法の一実施態様を表した図である。
- 【図 6】原料液の粘度を利用したゲル化度測定方法の一実施態様を表した図である。
- 【図 7】粘度を利用してゲル化度を測定した得られた結果の一例である。
- 【図 8】第 1 のゲル化度調整方法を説明する、ゲル化開始からの経過時間とゲル化度との関係を表したグラフである。 10
- 【図 9】第 2 のゲル化度調整方法を説明するためのグラフである。
- 【図 10】ゲル化促進剤の濃度とゲル化開始から所定ゲル化度に達するまでの時間との関係を示すグラフである。
- 【図 11】第 2 のゲル化度調整方法を説明するためのグラフである。
- 【図 12】第 2 のゲル化度調整方法においてゲル化促進剤の使用量を制御するフローチャートの一例である。
- 【図 13】本発明のエアロゲル膜の製造装置の基本的構成を示す図である。
- 【図 14】湿潤ゲル膜付与手段の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 15】湿潤ゲル膜付与手段の他の実施形態を示す模式図である。
- 【図 16】湿潤ゲル膜付与手段の他の実施形態を示す模式図である。 20
- 【図 17】図 16 に示す湿潤ゲル膜付与手段を用いた他の供給方法を説明するための模式図である
- 【図 18】気体状態でゲル化促進剤及び / 又はゲル化抑制剤を供給する湿潤ゲル膜付与手段の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 19】電磁波照射部を備えた保持手段の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 20】実施例 1 及び比較例 1 の結果を示すグラフである。
- 【図 21】第 2 ゲル化度調整方法を実施するエアロゲル膜製造装置の一実施例の構成を示す図である。

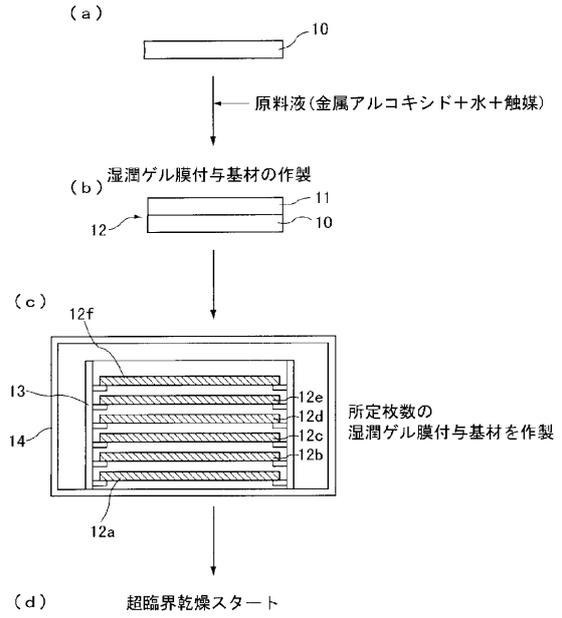
【符号の説明】

- 1 0 基材 30
- 1 1 湿潤ゲル膜
- 1 2 湿潤ゲル膜付与基材
- 1 3 保持容器
- 2 0 , 2 0 ' , 2 0 " 湿潤ゲル膜付与手段
- 2 1 第 1 タンク
- 2 2 第 2 タンク
- 3 0 基材支持手段
- 3 1 回転支持台
- 3 3 密閉容器
- 4 0 保持手段 40
- 4 1 保持容器
- 4 2 密閉容器
- 4 3 電磁波照射手段
- 5 0 湿潤ゲル膜付与手段
- 5 1 第 1 タンク
- 5 2 第 2 タンク
- 6 0 基材支持手段
- 6 1 回転支持台

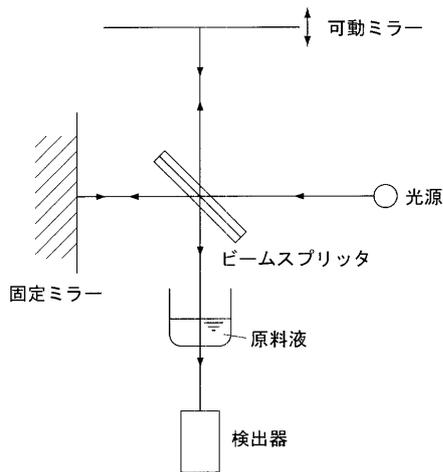
【図1】



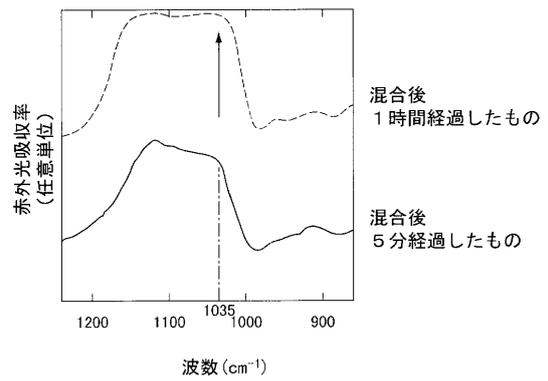
【図2】



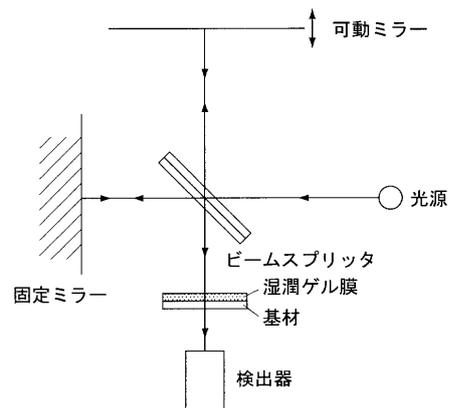
【図3】



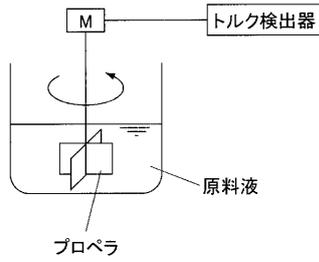
【図4】



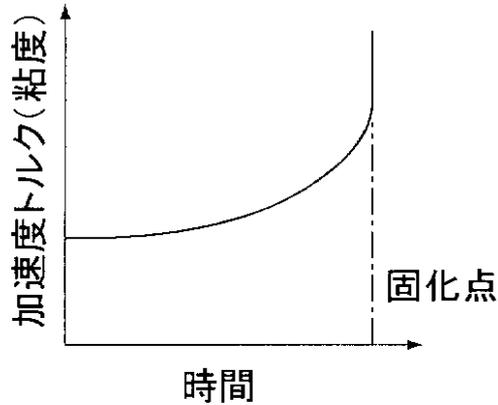
【図5】



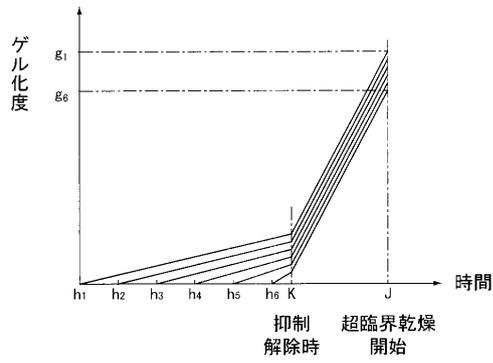
【 図 6 】



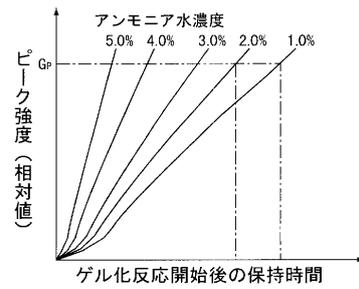
【 図 7 】



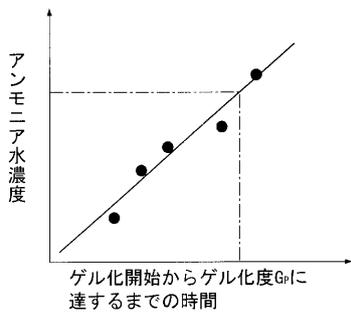
【 図 8 】



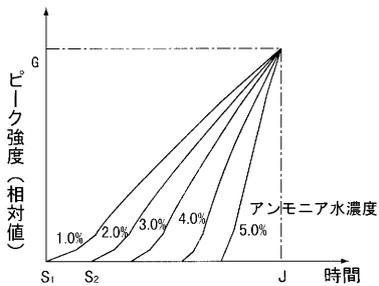
【 図 9 】



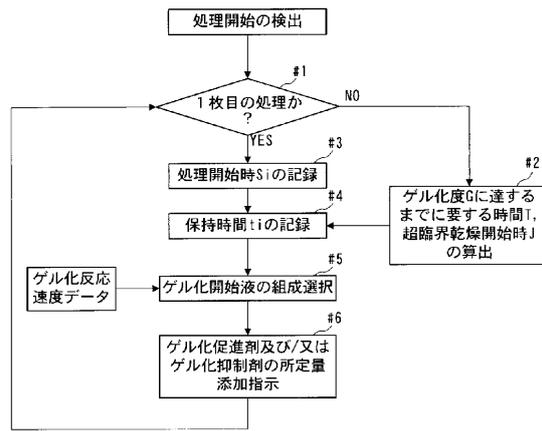
【 図 10 】



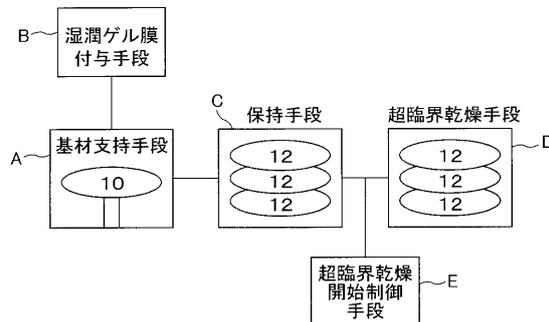
【 図 11 】



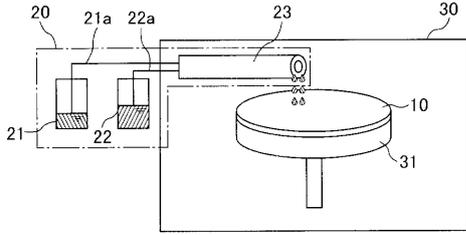
【 図 12 】



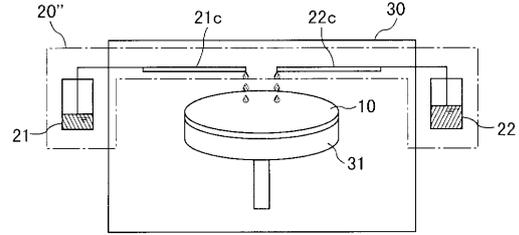
【 図 13 】



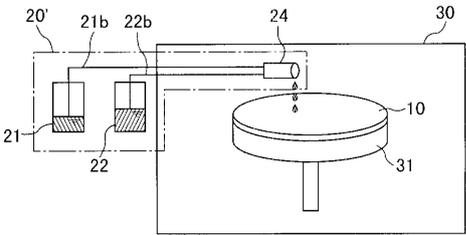
【図14】



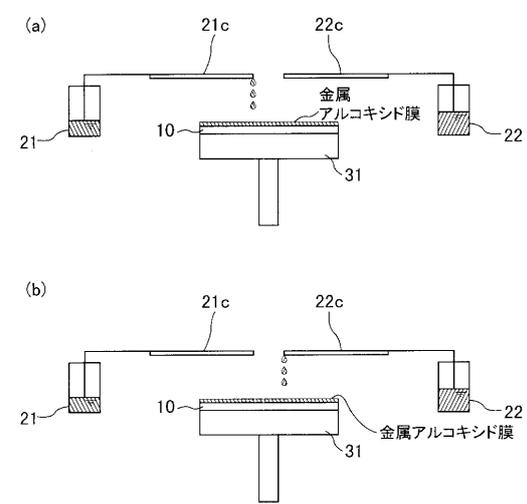
【図16】



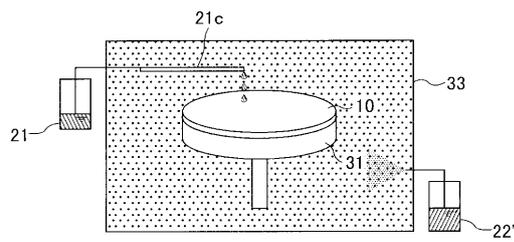
【図15】



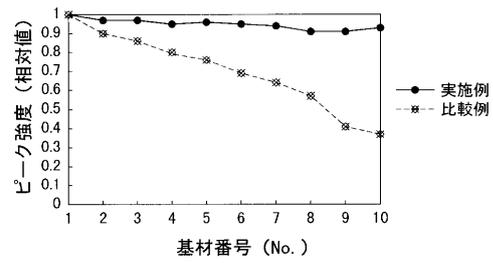
【図17】



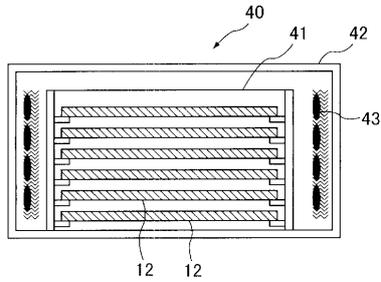
【図18】



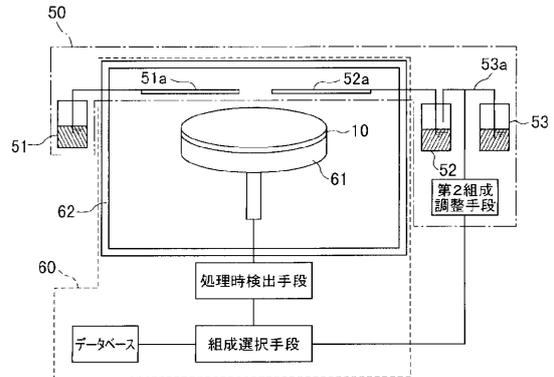
【図20】



【図19】



【図21】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 福本 吉人  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 井上 憲一  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 鈴木 康平  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 木下 隆  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 上原 一浩  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

審査官 田中 永一

- (56)参考文献 特開平10-070121(JP,A)  
特開2001-028368(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/312  
H01L 21/314  
H01L 21/316  
H01L 21/318