

機関番号：16301

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560693

研究課題名 (和文) 軟化成形プロセス制御によるナノフォトニクスガラスの創製と特性

研究課題名 (英文) Fabrication and Properties of Nano-photonic Glasses Controlled by High Temperature Deformation Process

研究代表者

武部 博倫 (TAKEBE HIROMICHI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90236498

研究成果の概要 (和文)：

低温軟化性透明スズリン酸塩(SP)ガラスを作製し、ガラス転移温度、屈折率、粘度などの基礎物性を評価した。SPガラスへの正方格子パターンの転写性に及ぼす熱インプリント成形条件の影響を調べた。成形の温度、圧力及び時間を最適化することで、正方格子パターンの再現性の良い転写が可能であった。SPガラスに形成したドットパターン部へ白色光を入射し、試料の傾斜角度を変化させることで、分光が可能であることを確認した。

研究成果の概要 (英文)：

Low-softening transparent tin phosphate (SP) glasses were prepared and their basic physical properties such as glass transition temperature, refractive index, and viscosity were evaluated. Effect of thermal imprinting conditions on fabricated micro square grid (SG) patterns was studied for SP glasses. Fabrication conditions were optimized by the three processing parameters of temperature, imprinting pressure, and holding time for the SG patterns with good reproducibility. The white light was reflected selectively for different wavelengths by changing the incident angle of light into the part of sub-micro dot patterns thermally-imprinted on the SP glass.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：酸化物ガラス、ナノ構造、熱インプリント法、高温物性、フォトニクス

## 1. 研究開始当初の背景

ガラスは紫外、可視及び赤外域での光透明性と熱的、化学的および機械的特性などの材料特性に優れ、代表的なフォトニクス材料である。1990年代に入り、原子配列の不規則網目構造に起因した、高温での軟化特性を利用して、ガラスにマイクロからナノオーダーでの微細構造を形成し、新しいフォトニクス機能を発現する試みがなされている。

その代表例のひとつは熱インプリント法によりマイクロ/ナノパターンを形成したガラスである。熱インプリント法では、所定の温度、圧力及び時間の条件下で微細なパターンを有するモールドを軟化ガラスへ押し付けることでパターンの転写を行う。熱インプリント法による微細パターンガラスでは、二次元フォトニック結晶、面発光レーザー、表面プラズモン光デバイスなどの新規ナノフォトニクスデバイスやナノ構造体のインテグレーション化が可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では多成分酸化ガラスについて、軟化成形プロセスに近い条件で高温物性の評価を行うとともに、そのデータを基礎として軟化成形プロセスを高度に制御し、熱インプリント法によるガラスへの微細パターンニングを行うことが目的である。交付期間内で明らかにする点は以下のとおりである。

- (1) 熱インプリント法に適した低温軟化性ガラスの作製と基礎物性評価
- (2) 低温軟化性ガラスの粘度特性の評価
- (3) 熱インプリント条件の最適化によるガラスへの微細パターンの転写性の評価
- (4) 得られた微細パターンガラスの特性評価

## 3. 研究の方法

### (1) ガラス組成系

組成系は SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SP) 二元系である。SP ガラス試料は熔融急冷法で作製した。原料に市販の高純度 SnO 及び P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試薬を用い、グローブボックスにおいて所定の組成に原料粉末を混合し、非晶質カーボンるつぼにて Ar 中 950°C で 1 時間熔融した後、グラファイトモールドに流し出し、ガラス転移点近傍にてアニールを行った。ガラスの基礎物性としてガラス転移温度、密度及び屈折率を評価した。

### (2) ガラスの粘度特性

ガラスの粘度特性は市販の熱機械特性装置 TMA を用い、ペネトレーション法で評価した。試料サイズは約 3 mm φ 径 x 3~4 mm 厚さである。試料の二面には光学研磨が施されている。

所定の温度で一定時間石英製ピン (1mm φ 直径) をガラス試料へ貫入させ、粘弾性及び

粘度特性に基づく、貫入深さと時間の関係から、実験式  $\eta = W \times t / A$  により粘度を算出した。ここで W は荷重 (=50 [g])、t [s] は 100 μm 深さ貫入するのに必要な時間、A は、粘度の温度依存性が既知の標準ガラス試料 (NBS711) を用いて実験的に求めた、装置定数である。

### (3) 熱インプリント法によるガラスへの微細パターンニング

熱インプリント成形用試料には約 8 x 9 x 3 mm サイズの SP ガラスを用いた。試料表面には本研究室にて 20 nm 平均粗さで光学研磨が施されている。

成形には市販の熱インプリント成形装置 (SCIVAX 製、X-50) とマイクロ/ナノオーダーの種々のパターンを形成した石英製モールド (凸版印刷製) を用いた。

成形装置の試料ステージの上に石英製モールドを設置し、その上に SP ガラス試料と石英ガラス板 (14 x 14 x 4 mm) を置くことでセッティ

ングし、 $< 20$  Pa の真空中で成形を行った。所定の温度及び時間ステンレス製の治具を用いて加圧した後、圧力を除去し 1.3 °C /min の速度で室温まで冷却した (図 1)。

成形条件は粘度特性のデータを基に以下の

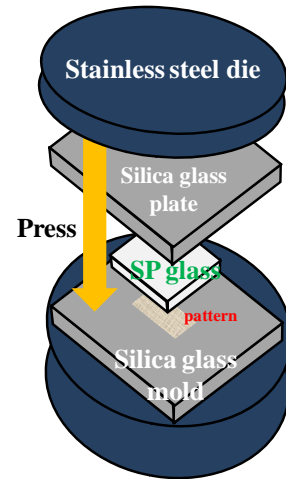


図 1 熱インプリント成形における試料のセッティング模式図

ように設定した。成形圧力 0.25 MPa、成形時間 10 min とし 220~260°C の範囲で 5~10°C の間隔で成形温度を変化させた。次に成形温度を最適化した後、2 種類の成形圧力 (0.25 及び 6 MPa) において成形時間を 30 s から 50 min の範囲で 30 s から 10 min の間隔で変化させた。

成形したパターンは AFM (Pacific Nanotechnology 製、Nano-R™) で評価した。転写性の評価は、正方格子 (Square grid: SG) パターンを用い、表面と溝の最も深い部分との間の高さから計算した、平均深さで行った。各条件で成形した一試料当たり 30 点の位置で高さを評価した。

### (4) 成形パターンの光学特性の評価

5×5 mm のドットパターンを形成した SP ガ

ラスに斜めからタングステンランプを照射しながらガラスを2°ずつ傾斜させて(傾斜角度°)、測光装置(MCPD-7000M、大塚電子製)を用いて周期構造による回折光を測定した。評価方法の概略図を図2に示す。

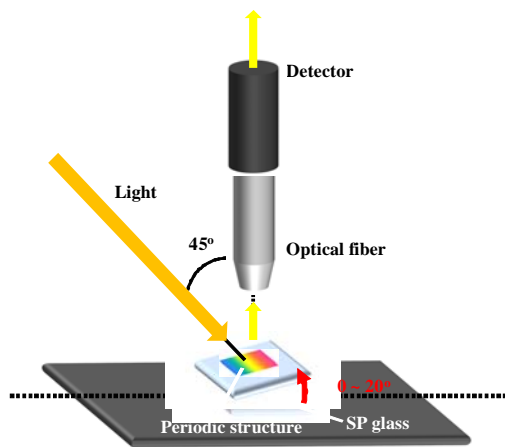


図2 タングステン光のインプリントガラスへの入射による分光特性評価の模式図

#### 4. 研究成果

##### (1) SPガラスの基礎物性

表1に作製したSPガラスのガラス転移温度 $T_g$ 、密度及び屈折率を示す。いずれの物性値もSnO含有量の増大とともに、単調に増加することがわかる。後述の粘度特性の評価及び熱インプリント成形には67SnO-33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを用いた。

表1 二元系SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスのガラス転移温度 $T_g$ 、密度及び屈折率 $n_D$

Composition (mol%)	$T_g$ ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )	Density ( $\pm 0.005\text{g/cm}^3$ )	Refractive index, $n_D$ ( $\pm 0.0005$ )
52SnO-48P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	257	3.49	1.702
57SnO-43P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	260	3.63	1.732
62SnO-38P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	261	3.77	1.762
67SnO-33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	274	3.91	1.792
72SnO-28P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	279	4.05	1.822

図3は67SnO-33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの粘度の温度依存性である。240~280°Cの温度範囲で粘度は $10^9 \sim 10^{13}$  Pa·sの値を示している。

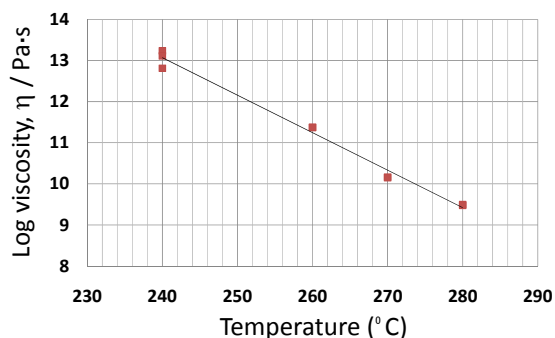


図3 67 mol%SnO-33 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの

粘度の温度依存性

(2) 熱インプリント成形条件の最適化

##### ①熱インプリント条件の最適化

図4は(a)石英製モールド及び(b)転写された正方格子(SG)パターンの2D及び3D AFM像である。正方格子間の溝は1  $\mu\text{m}$ 幅、120 nm深さである。

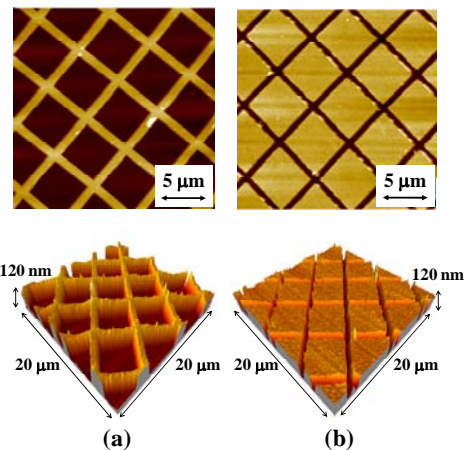


図4 (a)石英製モールド及び(b)転写された正方格子(SG)パターンの2D及び3D AFM像

図5は成形圧力0.25 MPa、成形時間10 minで熱インプリント成形した際のSGパターン深さと成形温度の関係である。図中の点線は石英モールドの深さを表している。成形温度の増大とともに、形成されたパターン深さは250°Cまでは増加した後、255°C以上では減少している。

成形前後での試料の巨視的な厚み減少量は250°Cまでは0.03 mm(30  $\mu\text{m}$ )以下であるが、255°C以上では0.6 mm(600  $\mu\text{m}$ )以上と急激に増大している。SPガラスの粘度特性(図3)と比較すると、 $< 10^{12}$  Pa·sの領域では成形時の加圧により、軟化ガラスが粘性流動のために石英モールド上で広がった結果、SGパターンの転写性が悪かったものと考えられる。

一方250°C( $\sim 10^{12}$  Pa·s)の領域では比較的パターン転写性が良好であることが知られる(図5)。図6に成形温度250°Cで2種類の成形圧力0.25及び6 MPaについて、パターン深さと成形時間の関係を示す。成形時間の増大とともにパターン深さは増大していることがわかる。また100%のパターン深さ転写を達成するのに必要な時間は、成形圧力6 MPa及び0.25 Paでそれぞれ5 min及び50 minであることが知られる。

このように熱インプリント法における微細パターン転写過程は、温度のみならず、成形圧力と時間に依存しており、軟化ガラスの粘弾性特性と関連があるものと考えられる。

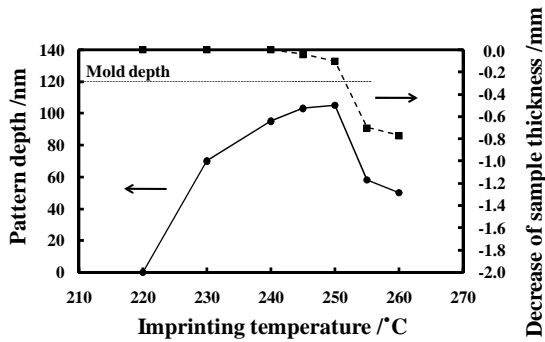


図 5 SP ガラスの熱インプリント成形におけるパターン深さ・試料厚み減少量とインプリント温度との関係 (成形圧力 0.25 MPa、時間 10 min)

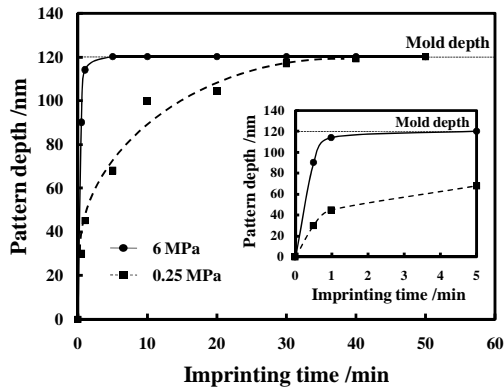


図 6 SP ガラスの熱インプリント成形におけるパターン深さとインプリント時間との関係 (成形温度 250°C)

②転写可能な最小パターンサイズ

図 7 に最適成形条件 (温度 250°C、圧力 6 MPa、時間 1 min) で成形した場合の (a) 700 x 700 nm 及び (b) 400 x 400 nm SG パターンの 2D 及び 3D AFM 像を示す。図より 400 x 400 nm の SG パターンでは、転写が部分的には不完全であることが知られる。より小さなパターンを完全に転写するためには、SP ガラスの表面粗さ及び微視的構造の影響やモールド材と軟化ガラスの濡れなどについて理解することが必要である。

(3) 熱インプリント法によるドットパターンガラスの光学特性

図 8 にドットパターンを形成した SP ガラスにタングステンランプ (白色光) を照射しながらガラスを 2°ずつ傾斜させたときのガ

ラス試料の光学顕微鏡像を示す。試料傾斜角度 (図 2 参照) の変化とともに、回折光のスペクトルピークがシフトし、ガラスの巨視的な色に変化することがわかった。すなわち、ドットパターンを有する SP ガラスにより白色光が分光されており、これは光の波長程度の周期構造の存在を支持するものである。

図 9 には回折光スペクトルに対応する色度図を示す。SP ガラスの傾斜角度を変化させるとともにドットパターン部の色が赤→黄→緑→青と短波長側へ変化していくことが確認された。

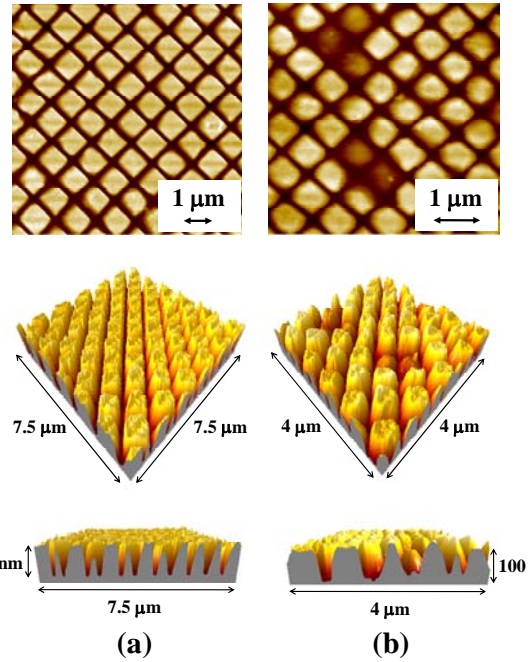


図 7 (a) 700 x 700 nm 及び (b) 400 x 400 nm 正方形格子パターンの 2D 及び 3D AFM 像 (成形温度 250°C、成形圧力 6 MPa、成形時間 1 min)

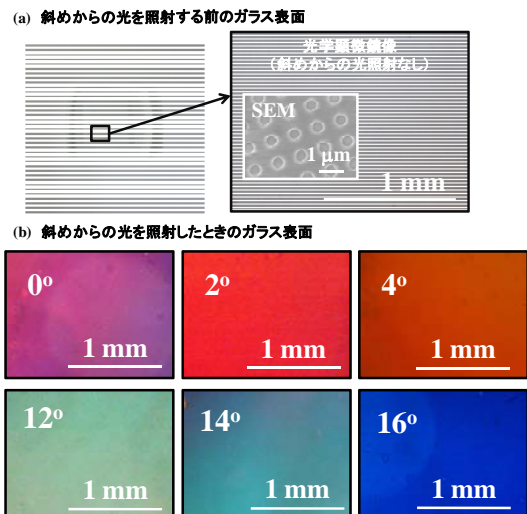




図 8 ドットパターン部へ白色光を入射したときのガラス表面の光学顕微鏡像（巨視的な色の变化）

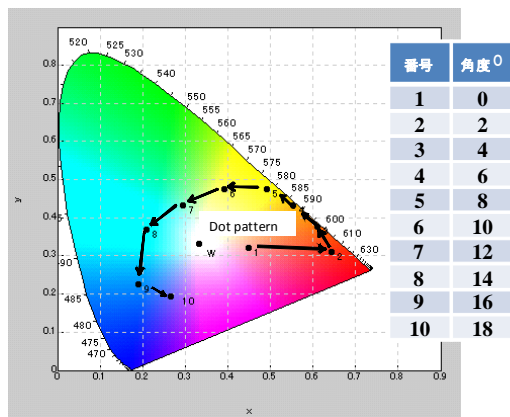


図 9 熱インプリント法で SP ガラスへ形成したドットパターン部の回折光のスペクトルに対応する色度図と図内の番号-傾斜角度°の関係

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① J. Cha, Y. Ashida, H. Takebe, “Analysis of Viscoelastic Flow in Tin Phosphate Glass”, Proceedings of International Congress on Ceramics, 査読無, 3, (2010), November.
- ② S. Takata, S. Nakamura, J. Cha, H. Takebe 他 4 名, “Effect of Thermal Imprinting Conditions on Fabricated Micro/nano Patterns in Tin Phosphate Glass”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 117, No. 8, (2009), pp. 783-785.
- ③ J. Cha, M. Kawano, H. Takebe, M. Kuwabara, “Compositional Dependence of Photoelasticity of Tin Phosphate Glasses”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 116, No. 10, (2008), 1100-1103.
- ④ J. Cha, T. Kubo, H. Takebe, M. Kuwabara, “Compositional Dependence of Properties of SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 116, No. 8, (2008), pp. 915-919.
- ⑤ M. Komori, H. Uchiyama, H. Takebe 他 4 名, “Micro/nanoimprinting of Glass under High Temperature Using a CVD

Diamond Mold”, Journal of Micromechanics and Microengineering, 査読有, Vol. 18, (2008), pp. 065013-1-9.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 芦田雄斗, 武部博倫, “SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスへの熱インプリント成形”, 第 17 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2010 年 11 月 27 日, 愛媛大学 (愛媛)
- ② 小島卓也, 武部博倫, “SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの耐水性に及ぼす B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加効果”, 第 17 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2010 年 11 月 27 日, 愛媛大学 (愛媛)
- ③ 武部博倫, “光機能ガラスへの材料工学的アプローチ”, ニューガラスフォーラム若手懇談会, 2010 年 2 月 17 日, 日本ガラス工学センター (東京)
- ④ 武部博倫, 大前雄介, “リン酸塩ガラスの耐水性の組成依存性”, 平成 21 年度資源・素材学会関係学協会合同秋季大会, 2009 年 9 月 10 日, 北海道大学 (北海道)
- ⑤ 武部博倫, 橋本直也, 高田俊一, 桑原誠, “熱インプリント法によるガラスへのパターンニングに及ぼす成形条件の影響”, 日本金属学会 2009 年春期大会, 2009 年 3 月 29 日, 東京工業大学 (東京)
- ⑥ 武部博倫, 橋本直也, 高田俊一, 桑原誠, “低温軟化性リン酸塩ガラスの作製と熱インプリント成形”, 資源・素材学会平成 21 年度 (2009 年) 春季大会, 2009 年 3 月 26 日, 千葉工業大学 (千葉)
- ⑦ 高田俊一, 武部博倫, 中村真吾, J. Cha, 桑原誠, “低融性スズリン酸塩ガラスの作製と熱インプリントによるパターン形成”, セラミックス協会秋季シンポジウム, 2008 年 9 月 17 日, 北九州国際会議場 (福岡)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/takebe/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武部 博倫 (TAKEBE HIROMICHI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90236498

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし