

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月24日現在

機関番号：17102
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560701
 研究課題名（和文）マイクロインプリンティングシリカガラスの作製とその透明焼結機構の解明
 研究課題名（英文） Fabrication of Micropatterns on Silica Glass by a Room-Temperature Imprinting Method and its sintering mechanism for transparency
 研究代表者
 藤野 茂 (FUJINO SHIGERU)
 九州大学・工学研究院・准教授
 研究者番号：10304833

研究成果の概要（和文）：

本研究ではマイクロインプリンティングシリカガラスの開発に重要な有機-無機ナノコンポジットガラス前駆体作製法の研究を行った。透明で塊状のシリカガラスはシリカナノ粒子とPVA（ポリビニールアルコール）からなるコンポジットを作製し、これを焼成することで得られた。更に、得られたコンポジットへ室温にて型押し・焼成することでガラスの表面にマイクロメートルサイズの凹凸パターンを低温で作製することができた。

研究成果の概要（英文）：

We developed glass preparation process by use of organic-inorganic nanocomposite. To obtain monolithic transparent silica glass by sintering SiO₂ nanoparticles, we prepare an SiO₂/PVA nanocomposite. We demonstrated fabrication of micron patterns on silica glass by room-temperature imprinting method. Micropatterns on the nanocomposite are fabricated by imprinting a mold at room temperature for 5 MPa in air atmosphere. After sintering the nanocomposite at 1100°C, micropatterned silica glass is obtained. The process described, herein, provides an attractive, low-temperature alternative to fabricate micropatterns on silica glass.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・

キーワード：シリカガラス、粉末焼結法、マイクロインプリンティング、成形加工、結晶化、透明、構造、ラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

光通信、光記録、光情報機器、光医療機器等をはじめとするオプトメカトロニクスデバイスの創製には材料の形態制御が重要と

なり、ミリからナノメートルサイズまで、用途に応じて機能の高度化と多様化が望まれる。材料としてのガラスは構成成分である化学組成を自由に变化させることが容易であ

るため、所望の物性を連続的に制御することができる。また、光透過性、形状任意性に優れ、構造の無秩序性を有するため、今後、更なる可能性を秘めた素材である。このような観点から、ガラスは光・電子に対して **passive** や **active** 材料の両面から、基盤材料として着目されている。ガラスの基本成分である Si と O からのみ構成されるシリカ (SiO_2) は地球(地殻)の構成元素の約 6 割を占めており、従来から天然の石英の結晶である水晶をはじめ、多量に利用されてきた重要な基礎素材である。シリカガラスは低膨張性、耐熱性、耐薬品性、絶縁性光透過率等の諸物性に優れており、半導体製造用シリカガラス、液晶表示装置、フォトマスク、ファイバーや光導波路等に利用されている。特に、高機能・高集積デバイスの微小部品の開発にはナノサイズオーダーに至るまでの微細成形加工ならびに製造プロセスの確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究ではマイクロインプリンティングシリカガラスの開発に重要な SiO_2 -PVA ナノコンポジットガラス前駆体作製法の研究を行った。更に、従来の熱インプリント法に替わる省エネルギー微細構造形成法として、新規室温インプリント法の開発および粉末焼結技術を用いた透明シリカガラスの作製を目的とした

3. 研究の方法

(1) SiO_2 -PVA ナノコンポジット多孔体の調製と評価方法

シリカガラスの低温作製プロセスを開発するために、 SiO_2 ナノ粒子を用いた焼結プロセスに着目した。多孔体を調製するにあたり、 SiO_2 ナノ粒子のみでは、粉体が凝集し、ハンドリングし難い。 SiO_2 ナノ粒子同士を柔軟な有機高分子が固定化することで、無機・有機ナノコンポジットをガラス前駆体として用い、それを焼成することにより透明シリカガラスを得た。出発原料に平均一次粒子径 7nm のフェウムドシリカ (AEROSIL300, NIPPON AEROSIL) を用いた。 SiO_2 サスペンション (濃度 8wt%) に、ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液 (濃度 8wt%) を SiO_2 :PVA が 80:20 の重量比になるように加え、pH を 2~8 に調整し、800rpm、大気中、室温、12時間、攪拌を行うことによって SiO_2 -PVA 水溶液を得た。得られた SiO_2 -PVA 溶液を、鋳型にキャストして、大気中、30°C で乾燥を行うことによって SiO_2 -PVA ナノコンポジットを得た。

ナノコンポジット多孔体のナノ構造、元素マッピングを透過型電子顕微鏡

(Transmission Electron Microscope, TEM) 像および電子エネルギー損失分光計

(electron energy-loss spectroscopy,

EELS) により観察した。得られた SiO_2 サスペンションの・電位を、ナノ粒子解析装置 (nano partica sz-100, HORIBA) を用いて測定を行った。

また、熱分解挙動を、示差熱・熱重量同時測定 (thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA; Thermo plus TG8120, Rigaku) を用いて行った。

(2) SiO_2 -PVA ナノコンポジットを用いたシリカガラスの低温作製と評価方法

得られた SiO_2 -PVA ナノコンポジットを大気中、室温から 600°C まで 5°C/min で昇温を行い、600°C で 3 時間保持した後、1100°C まで 5°C/min で昇温を行い、1100°C で 3 時間焼成を行うことによってシリカガラス焼結体を得た。焼成過程におけるサンプルの比表面積、細孔分布測定は BELSORP-mini, BEL JAPAN を用いて窒素吸着等温線の測定を行った。試料の断面を、電界放出型走査電子顕微鏡

(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM; JSM-6701F, JEOL) を用いて組織観察を行った。

FT-IR 吸収スペクトルは、KBr ペレット法を用いて測定を行った。まず試料を乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。得られた粉末試料を約 1mg と KBr (和光純薬、IR 吸収測定用) 200mg を、メノウ乳鉢を用いて 10min 混合した後に、錠剤成形器および油圧ジャッキを用いて、約 20MPa の圧力でペレット状に成形した。この試料の吸収スペクトルを FT-IR によって 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の波長において測定した。また、比較物質として、合成シリカガラス (TOSOH Quarts, ES grade) に関して同様に FT-IR 吸収スペクトル測定を行った。

ラマンスペクトル測定には、本研究室において構成した UV ラマン装置を用いた。励起光源に波長 325nm の He-Cd レーザー、検出器には Andor iDus を用いた。励起レーザー光はミラーを介して試料の上面から入射させた。得られたラマン散乱光はレンズにおいて集光され、分光器、検出器を通してラマンスペクトルを得た。

密度はケロシンを浸液としたアルキメデス法により測定した。

硬さ試験はビッカース硬さ試験機

(MVK-H1, Mitutoyo) を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) SiO_2 -PVA ナノコンポジット多孔体の調製
pH が 2.5~3.6 のナノコンポジットは、亀裂が生じておらず、ガラス前駆体として安定な構造を有していた。 SiO_2 -PVA サスペンション中の SiO_2 と PVA の分散・凝集状態および乾燥して得られるナノコンポジットの細孔径が、サスペンションの組成および pH に依存

することを実験的に確かめている。亀裂の発生メカニズムは今後の詳細な検討が必要であるが、pHが低くなるにつれ、平均細孔径が大きくなる値を示し、乾燥中に働く毛細管力が小さくなるため、亀裂の発生確率を低減できたものと考えられる。窒素吸着による細孔分布測定により求めた平均細孔直径は約 20~30nmであった (図 1)

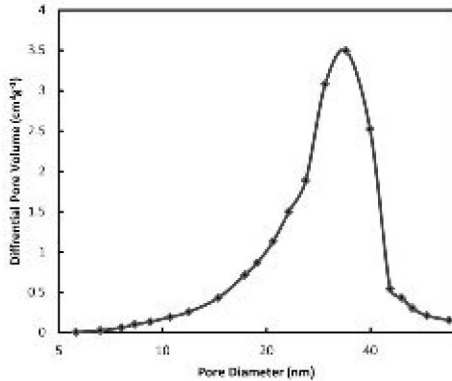


図 1 ナノコンポジットの細孔分布

ナノコンポジット多孔体のナノ構造、元素マッピングを TEM 像および EELS 測定結果より、 SiO_2 ナノ粒子と PVA 高分子がナノオーダーで分散した組織を有することが明らかとなった (図 2)

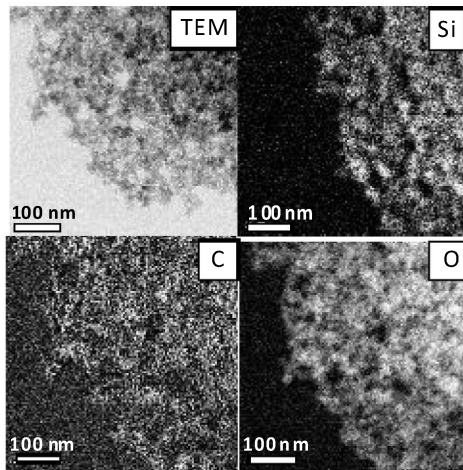


図 2 ナノコンポジットの TEM, EELS 像

(2) SiO_2 -PVA ナノコンポジットを用いたシリカガラスの低温作製

得られた SiO_2 -PVA ナノコンポジットを大気中、室温から 600°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、 600°C で 3 時間保持した後、 1100°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、 1100°C で 3 時間焼成を行うことによってシリカガラス焼結体を得た。

窒素吸着測定結果より、 SiO_2 -PVA ナノコン

ポジットの BET 比表面積は $147.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。 600°C で熱処理したサンプルは、PVA が燃焼したことによって BET 比表面積が $278.4\text{m}^2/\text{g}$ に増加した。 800°C 、 900°C で熱処理したサンプルは、 600°C で熱処理したサンプルと同様の多孔質組織であり、 SiO_2 ナノ粒子の焼結は見られなかった。 1000°C で熱処理したサンプルの組織は、 SiO_2 粒子の粗大化が明確にみられ、それに伴って BET 比表面積が $20.8\text{m}^2/\text{g}$ に減少した。このことから、 1000°C 程度で SiO_2 ナノ粒子の焼結が進行していることが分かった。 1100°C で熱処理することによって緻密化が進み、可視域で 90% 以上、紫外域でも 80% を超える光透過性を示すことが分かった。ここで得られた透明焼結シリカガラスをラマンスペクトルならびに FT-IR スペクトルを測定すると、市販の合成シリカガラスと同様のガラス構造を有することが示された。

(3) 室温インプリント法を用いたシリカガラス表面へのマイクロインプリンティング

シリカガラスの表面微細加工は、フォトリソグラフィとプラズマなどを用いたエッチングとを組み合わせて行われる。しかし、フォトレジストの塗布、感光、エッチング、レジスト除去など、多段階にわたる煩雑な工程が必要である。あるいは、熱インプリント技術が一部実施されているが、シリカガラスの軟化温度は 1700°C 以上と非常に高温であるため、熱耐久性と加工精度を満足するモールドの選択が容易ではない。

本研究では、シリカナノ粒子と有機高分子 (PVA) のナノコンポジット材料を作製し、有機/無機の界面特性を利用した室温インプリント技術を開発した。開発したナノコンポジット材料は数 MPa の圧力で柔軟性を有し、凹凸構造を有する鋳型を使うと容易に凹凸が形成される材料である。本技術は高温熱プロセスを経由することなく室温で成形し、そのまま焼結できる省エネルギー型プロセスである。 SiO_2 -PVA ナノコンポジットに、微細構造を有したモールドを用いて、大気中、室温、5MPa で 1 分間、加圧を行うことによって微細構造の転写を行った。微細構造が転写されたナノコンポジットを、室温から 600°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 600°C で 3 時間熱処理した後、 600°C から 1100°C まで昇温し、 1100°C で 3 時間熱処理することによって微細構造が表面に形成された透明シリカガラスを得た (図 3)。ナノコンポジット表面に 500nm のライン&スペースと $\phi 1000\text{nm}$ のホールが転写されている。ナノコンポジット中の SiO_2 ナノ粒子同士を、PVA が強固に結合しているため、インプリントによる圧力で形状転写されるものの、亀裂が生じなかったと考えられる。焼成後も均一に形状が保たれたまま

32-33%収縮してシリカガラス微細構造が得られた。今後、焼成後凹凸のアスペクト比制御については、詳細な検討を必要とするものの、微細構造形成に対する室温インプリント法の有用性が示された。

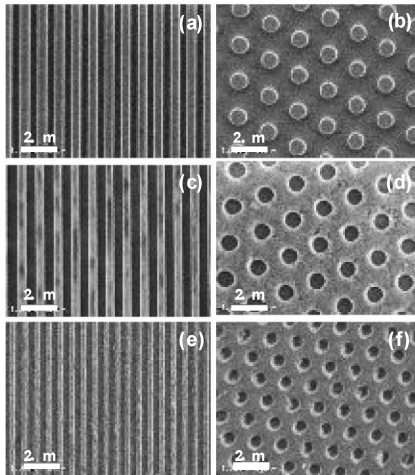


図 3 表面の微細構造 (FE-SEM) (a,b) モールド; (c, d) ナノコンポジット; (e, f) 室温インプリントによるシリカガラス

また、直径 80 μm 、長さ 300 μm のハイス鋼ドリルを用いてナノコンポジットへの機械加工を行い、焼結すると図 4 に示すように穴あけ加工が自在にできる。ガラス本体へのドリル加工は脆性破壊を起こしやすく、ドリルの刃を損傷する可能性があるが、著者らが開発したナノコンポジットではアスペクト比の高い微細な切削加工の可能性を示している

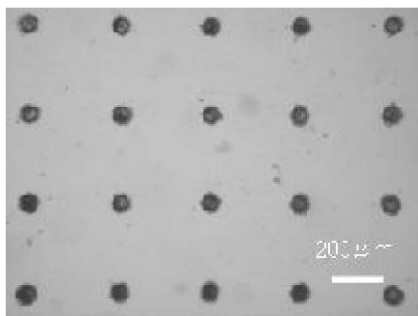


図 4 ハイス鋼ドリルを用い穴あけ加工した焼結透明シリカガラス

また、本サンプルは数十 nm サイズのメソポーラス構造を有しているため、希土類元素や遷移金属元素をはじめとする各種元素をドーピングすることが可能となり、今後、シリカガラスのナノ構造とその界面に着目した新しい機能性発現が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① H. Ikeda, S. Fujino, T. Kajiwara, "Preparation of SiO_2 -PVA Nanocomposite and Monolithic Transparent Silica Glass by Sintering." Journal of the Ceramic Society of Japan, 119 [1], (2011) 1-5.
- ② H. Ikeda, S. Fujino, T. Kajiwara, "Fabrication of Micropatterns on Silica Glass by a Room-Temperature Imprinting Method." Journal of the American Ceramic Society, 94[8], (2011) 2319-2322.
- ③ 藤野茂、オプトメカトロニクスにおけるガラスの適用の可能性と課題、光技術コンタクト、第 49 巻、2011 年、4-10.
- ④ H. Ikeda, S. Fujino, T. Kajiwara, "Fabrication of Nano-patterns on Silica Glass with Room-temperature Nanoimprinting Method." Proceeding of 5th Pacific Rim Conference on Rheology, (2010) 2-P-11.

[学会発表] (計 14 件)

- ① D. Yue, R. Yamada, S. Fujino, T. Kajiwara, Fabrication and photoluminescence properties of transparent fluorescent silica glass, 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices (PRE'12) (Kyoto), 2012.
- ② 岳丹丹、三宅広訓、山田利佳、藤野茂、梶原稔尚、室温インプリント法によるシリカガラス表面への微細加工 - SiO_2 -PVA ナノコンポジットの作製プロセス、化学工学会 第 43 回秋季大会(名古屋), 2011 年.
- ③ D. Yue, H. Miyake, R. Yamada, S. Fujino and T. Kajiwara, Fabrication of nanopatterns on silica glass using SiO_2 /PVA nanocomposite, Asian Joint Conference on Advanced Polymer Processing (Qingdao, China) 2011.
- ④ D. Yue, S. Fujino and T. Kajiwara, Fabrication of SiO_2 -PVA nanocomposite for imprinted materials, 第 48 回化学関連支部合同九州大会(北九州), 2011 年.
- ⑤ D. Yue, H. Miyake, S. Fujino and T. Kajiwara, Micro- and nano-pattern fabrication on silica glass using SiO_2 -PVA nanocomposite, 平成 23 年度合同学術講演会(福岡) 2011 年.
- ⑥ D. Yue, H. Miyake, R. Yamada, S. Fujino and T. Kajiwara, Fabrication on transparent fluorescent silica

glass by using micro-contact imprinting method, 資源・素材学会平成23年度春季例会(福岡) 2011年.

- ⑦ 藤野茂、池田弘、稲葉誠二、梶原稔尚、粉末焼結技術を利用した光・電子機能性透明ガラスの開発、第8回PM研究促進奨励賞受賞講演(東京) 2011年.
- ⑧ 藤野茂、微細加工・発光・導電性を有する透明シリカガラスの開発と応用、関西TLO技術情報クラブ例会(京都) 2011年.
- ⑨ 藤野茂、有機/無機ナノコンポジットを用いた微細加工・発光透明シリカガラスの作製、日本材料学会第3回ナノ材料部門委員会講演(京都) 2011年.
- ⑩ S. Fujino, H. Ikeda, T. Kajiwara, Preparation of transparent silica glass by sintering silica nano particles and its application for photonics, 5th Pacific Rim Conference on Rheology (Sapporo) 2010.
- ⑪ 藤野茂、池田弘、梶原稔尚、“新しい光機能性透明シリカガラスの製造法”、化学工学会第75年会(広島)2010年.
- ⑫ 藤野茂、池田弘、稲葉誠二、梶原稔尚、“粉末焼結技術を利用した光・電子機能性透明ガラスの開発”平成22年度PM研究促進展(京都) 2010年.
- ⑬ 池田弘、藤野茂、梶原稔尚、“シリカガラスの低温製造プロセスおよび室温インプリントによる微細構造形成”第50回ガラスおよびフォトンクス材料討論会(京都) 2009年.
- ⑭ 池田弘、藤野茂、梶原稔尚、“シリカガラスへの微細構造形成技術”、第17回プラスチック成形加工学会秋季大会(長崎) 2009年.

〔図書〕(計1件)

藤野茂、シリカガラス、ガラスの機械的、熱的性質、ガラスの加工技術と製品応用、株式会社情報機構、pp.3-9, 529-539, 2009年

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

- ①名称: コンポジット成形体およびシリカガラス, それらの製造方法
発明者: 藤野茂, 池田弘, 稲葉誠二, 梶原稔尚
権利者: 九州大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-521951
出願年月日: 2010年7月7日
国内外の別: 国内

②名称: COMPOSITE SHAPED BODY, SILICA GLASS, AND PROCESSES FOR PRODUCTION OF SAME

発明者: S. Fujino, H. Ikeda, S. Inaba, T. Kajiwara
権利者: Kyushu University
種類: Patent
番号: No. 13382005 PCT/JP2010/061566
出願年月日: 2010年7月7日
国内外の別: 国外

③名称: COMPOSITE SHAPED BODY, SILICA GLASS, AND PROCESSES FOR PRODUCTION OF SAME

発明者: S. Fujino, H. Ikeda, S. Inaba, T. Kajiwara
権利者: Kyushu University
種類: Patent
番号: No. 10797163.2 PCT/JP2010/061566
出願年月日: 2010年7月7日
国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/fujino/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤野 茂 (FUJINO SHIGERU)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 10304833