

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19016

研究課題名（和文）トポロジー制御したガラスの革新的薄膜合成方法の確立

研究課題名（英文）Establishment of innovative thin film synthesis method for topology-controlled glass

研究代表者

小野 円佳（ONO, MADOKA）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20865224

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：シリカガラスは、SiO₂から成り、シリコンフォトリソグラフィの導波路や、半導体の絶縁膜として重要な要素として注目されている。我々はこれまでバルクのシリカガラスが高温高圧印加処理により大きな空隙が縮小し構造が均質化することを見出した。しかし物理的な圧力は実験が難しいため、空隙サイズに近い格子定数をもつ結晶基板の上に薄膜SiO₂アモルファスを積層し構造や物性の制御可能性を検討した。結果として結晶基板の種類によってアモルファスの構造や熱伝導率が大きく変化し、膜厚や薄膜作成方法によってもこれを変えられることもわかってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はガラスの化学的圧力を使ったトポロジー制御という、これまでにない新しいやり方を用いたガラス構造の制御方法の提案と実証である。研究開始時には加圧したシリカガラスは密度が高く均質性が上がることから、熱伝導率が上がることを期待していた。これが逆に大きく下がったことから、工業的にはややインパクトが下がってしまったものの、アモルファスの熱伝導率が何によって決まるのかを明らかにする重要な知見となったと考えている。まだ完全に明らかではないが、今回の検討でアモルファス構造の変化と熱伝導率の間に強い相関があることが示されたので、今後ガラスの熱伝導率を高めるための指針としても意義が大きいと考えている。

研究成果の概要（英文）：Silica glass, composed of SiO₂, has attracted much attention as an important element for waveguides in silicon photonics and insulating films in semiconductors. We have found that large voids in bulk silica glass are reduced and the structure becomes homogeneous by applying high pressure at high temperatures. However, since physical pressure is difficult to test, we investigated the possibility of controlling the structure and physical properties by layering thin SiO₂ amorphous films on a crystalline substrate with a lattice constant close to the pore size. As a result, it was found that the structure and thermal conductivity of the amorphous films change significantly depending on the type of crystal substrate, and that this can also be changed by the film thickness and thin film preparation method.

研究分野：光物性物理学

キーワード：シリコンフォトリソグラフィ 半導体絶縁膜 シリカガラス 圧力 結晶基板 アモルファス薄膜

1. 研究開始当初の背景

リカガラスは、安定供給性、耐光性、化学的耐久性、強度において他の材料に比べて高い優位性をもつ。このため、インターネット社会を支える大陸間／大陸内光通信、データセンタ間光通信、レーザー加工などの産業を支える基幹材料となっている。その特性を制御する重要なパラメータに、融液状態から冷却する際の、構造の凍結温度と印加圧力がある。従来、常圧下で凍結温度を変えるか、常温で印加圧力を変えることで、特性制御の研究が行われてきた。これに対して申請者は、凍結温度 1800°C、印加圧力 0.2GPa と、高温・高圧の条件下で凍結することにより、現行の通信用光ファイバ損失を半分以下 (0.07dB/km) に抑制できるシリカガラスを生み出すという、画期的な成果をあげた。シリカガラスは体積の実に 6 割以上が原子のない空間によって構成されるスカスカな物質であるが、申請者はこの研究を通じ、シリカガラス中に多数存在する直径 5 Å 程度の空隙が、圧力の印加によって選択的に収縮し、密度の粗密の差が抑制され均質化する現象が起こることに気づいた。とすれば、ガラス全体に圧力を印加しなくても、適切な活性場を有する面に接触させることで、この空隙を縮小することが出来るのではないかと考えた。有機ガラスでは、基板上にガラス転移温度付近で Vapour Deposition (VAD) を行うことにより、通常の徐冷プロセスで得られない極めて安定なガラス薄膜が得られるという実験と計算の報告がある [Science 315(2007)353, Nat. Mat. 12(2013)139] が、これまでに無機ガラスでは例がない。有機ガラスに比べて無機ガラスはガラス転移温度が高いため、成長の際の構造が基板の影響を受けにくい可能性はある。しかし、申請者はガラスの表面反応の分子動力学計算 [M. Ono, J. Phys. Chem. C 123(2019) 21538] を手掛ける中で、「凍結」したガラス構造であっても、液体との接触界面で非平衡なガラス構造は容易に再構築し得ることに気づいた。とすれば、成膜中の過冷却状態のガラスが結晶界面に接触した場合、状態が凍結する際に結晶の原子配置の影響を受けると考えた。特に、接触する結晶の原子配置が安定状態のガラスに近ければ、安定なガラスが形成される可能性がある。申請者はこれらの経験と、有機ガラスとの類似性を考え、本研究構想に至った。

2. 研究の目的

本研究はガラスやアモルファスのトポロジー制御の新しい方法を構築し、トポロジーを制御されたガラスの新奇な物性を明らかにすることである。特にその新奇な物性の一つとして、高いフォノン伝導度を見込んでこれを明らかにする。将来的には多成分系のガラスの材料開拓にも応用できるようなガラス構造制御技術の緒となることを目指した。

3. 研究の方法

- (1) 結晶基板上へのガラス薄膜の作製を行った。結晶基板がガラスのトポロジーに与える影響を明らかにした。
- (2) 作製したガラス薄膜におけるフォノン伝導度・熱の拡散能を評価し、ガラスのトポロジーとの関係を明らかにした。

4. 研究成果

- (1) 結晶基板上へのガラス薄膜の作製を行った。結晶基板がガラスのトポロジーに与える影響を明らかにした。

結晶基板として、空隙サイズに近い格子定数をもつサファイア基板、Si 基板、LSAT 基板、LiNbO₃ 基板、LaAlO₃ 基板、Ge 基板を用意し、ALD (Atomic Layer Deposition)、PE-ALD (Plasma Enhanced-ALD)、CVD (Chemical Vapor Deposition) を北海道大学では共通装置として用いることができたことから、これらの成膜装置を用いて SiO₂ ガラス薄膜の合成を行った。そのほかに、熱酸化を行うことによって得られた SiO₂ 膜をもつシリコンの基板も参照用に用意した。最初得られたガラス薄膜の評価 AFM (原子力顕微鏡) を用いて行ったが、相違を見ることが難しかった。またラマン散乱分光や赤外反射スペクトルなども測定を行ってみたが、基板のピークが強く、構造を探ることはできなかった。

そこで、結晶基板上的のアモルファスの構造を観測するには放射光施設の強い X 線解析が必須で、しかも基板の影響を極力なくするために超低角度で X 線を照射し、アモルファスの X 線散乱パターンを見ることが必須と考えた。そこで SPring-8 に測定を申請し、BL10XU の 6 シフトのビームタイムが受理され、測定を行った。このようなアモルファス薄膜の

低角度 XRD パターンの測定自体に前例がほとんどなく、チャレンジングであり、条件の最適化も必要で困難な部分が多々あったが、測定は合計

で 18 シフトを行うことができ(途中 BL10 が非常に込み合ったビームラインであることからシフトが当たらず、有償での測定を行う必要もあった)、スリットサイズや X 線の照射角度、測定条件の割り出し、試料の作り方の工夫(結晶基板部分を半分露出させた試料を作成する(図 1))など様々な調整を行った。この結果、XRD パターンの相関が明確にみられることがわかってきた。なお、薄膜を成膜した際には本研究で用いた結晶基板のように空隙より小さいサイズの格子定数を有するものをもちいたためか、ガラスの FSDP の位置が薄膜ほど(つまり結晶の効果を受ければうけるほど)高 q 側にシフトすることが分かった。FSDP の変化は結晶基板の種類によって生じにくいものもあったが、FSDP の変化に影響の大きい基板では、薄膜の膜厚が薄いほど FSDP が高 q 側にシフトした。

また、研究遂行の際に、本研究費を用いて計算を主に行う米国の留学生を受け入れ、薄膜合成やその評価を行いながら、2 次元ガラスの構造や特性のコンピュータシミュレーションによるモデル化を開始した。

更に、上記の留学生と学生(当時 4 年生)を中心に、 SiO_2 や Al_2O_3 の薄膜を Cu や SrAlO 系の結晶に間に挟むことによって、これらを溶かすことで薄膜を剥離し、TEM グリッドに載せてこれを観察する手法でアモルファスの構造観察を検討した。TEM 測定は共同研究者のメルバート助教が主に行い、ある程度構造がアモルファスであることが分かったほか、Cu の上に成膜した SiO_2 薄膜は、そのリング構造がこれまで報告されたものよりずっと小さいリングを中心に構成されており、アモルファスはその下地(この場合は Cu 結晶)の影響を強く受けることを示唆できた。

(2) 作製したガラス薄膜におけるフォノン伝導度・熱の拡散能を評価し、ガラスのトポロジーとの関係を明らかにした。

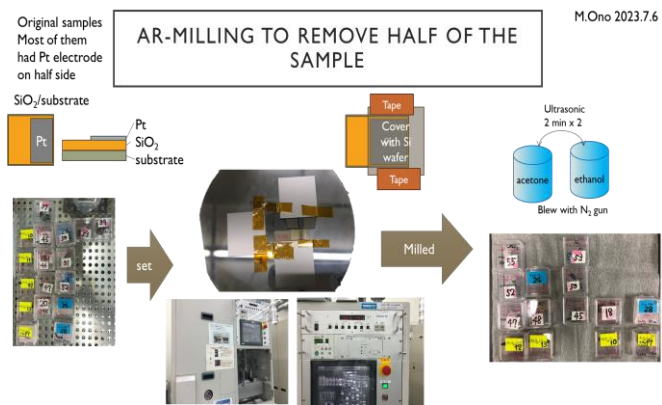


図 1 : (未発表データ) 超低角 XRD の測定において、試料の半分で基板を露出させる必要があり、Ar ミリングを行うことでこれが可能となった。この試料の試料準備の様子

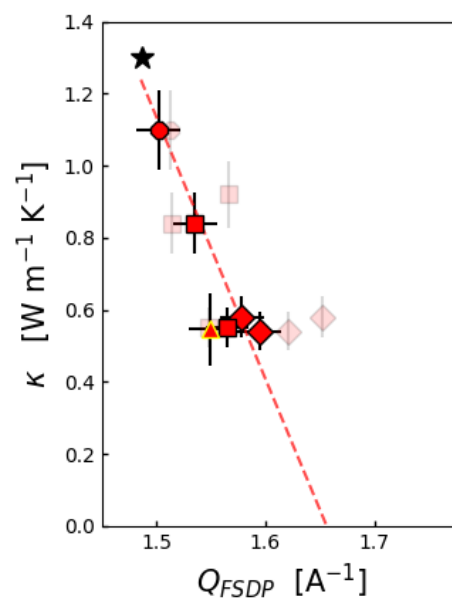


図 2 : (未発表データ) 超低角 XRD の測定において、条件等において最適化する前のデータ(薄い色)と、条件最適化したあとのデータ(濃い色のもの)。プロットは横軸に XRD スペクトルの FSDP ピークのピーク位置とそれぞれの薄膜の熱伝導率の測定結果

薄膜の熱伝導率の測定は、北海道大学電子科学研究所の太田裕道教授が時間領域サーモリフレクタンス (TDTR) 法を用いて行って下さった。研究開始当時は基板の熱伝導率が大きいため成膜した SiO₂ の熱伝導率がほとんど見えないのではと懸念していたが、測定の際に時間プロファイルをフィッティングして基板の効果を除くことによってこれを回避することができた。

その結果、図2や図3に示したように、Si 上の SiO₂ アモルファスの熱伝導率が厚みや基板の種類によって変化するということが分かってきた。

特に SiO₂ に影響の大きい Si や GaAs の基板の場合、FSDP から見積もられる SiO の鎖間の距離が同じように短くなったとしても (つまり構造としては同様に小さくなっていても) 熱伝導率は Si 上の SiO₂ の方が低くなるという傾向がみられた。このような結果は、Si の方が SiO₂ の熱伝導を担うフォノンの振動に対し強く抑制する効果を示していることが示唆された。今回フォノンに関する重要な知見が得られたことで、今後 SiO₂ アモルファス薄膜だけでなく、バルクのシリカガラスについてもフォノンと熱伝導率の関係の理解が進むと考えている。

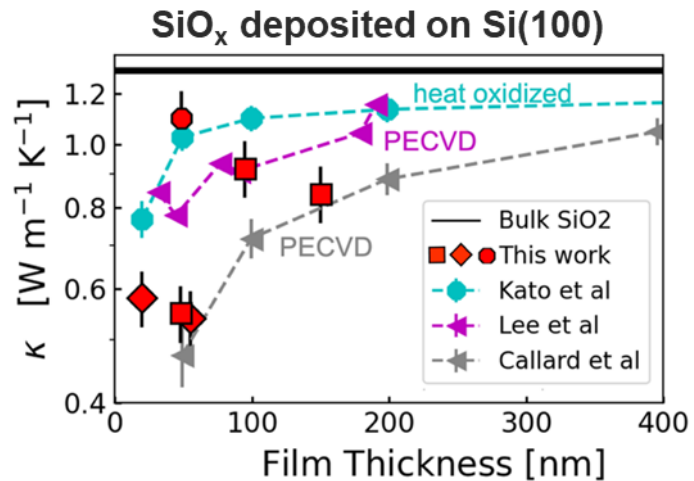


図3: (未発表データ) 既存の Si 基板上に成膜した SiO₂ 薄膜の厚み (横軸) と熱伝導率 (縦軸) の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kirchner Katelyn A., Cassar Daniel R., Zanotto Edgar D., Ono Madoka, Kim Seong H., Doss Karan, B?dker Mikkel L., Smedskjaer Morten M., Kohara Shinji, Tang Longwen, Bauchy Mathieu, Wilkinson Collin J., Yang Yongjian, Welch Rebecca S., Mancini Matthew, Mauro John C.	4. 巻 123
2. 論文標題 Beyond the Average: Spatial and Temporal Fluctuations in Oxide Glass-Forming Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 1774 ~ 1840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.1c00974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ono Madoka	4. 巻 39
2. 論文標題 Void Engineering in Silica Glass for Ultralow Optical Scattering Loss	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Lightwave Technology	6. 最初と最後の頁 5258 ~ 5262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/jlt.2021.3089171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 12件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Katelyn A. Kirchner, Melbert Jeem, Sohei Ogasawara, Hiromichi Ohta, Akihiro Suzuki, Tsukasa Katayama, Shinji Kohara, Tomoyuki Koganezawa, Rosantha Kumara, Masaya Fujioka, Junji Nishi, Yasutaka Matsuo, Madoka Ono
2. 発表標題 Exploration of the controllability of the atomic structure of thin film SiO ₂ using crystal surfaces
3. 学会等名 The 23rd RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katelyn Alyssa Kirchner, Yongjian Yang, Yasuhito Tanabe, Masaya Fujioka, Hiroaki Yamada, Koji Ohara, Shinji Kohara, Junji Nishii, John C. Mauro, Madoka Ono
2. 発表標題 Optical Properties of Glass Governed by the Topological Fluctuations
3. 学会等名 2022年 第83回 応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katelyn Alyssa Kirchner、Madoka Ono、John C. Mauro
2. 発表標題 Physics-based Modeling of Spatial and Temporal Fluctuations in Disordered Materials and its Applications
3. 学会等名 2022年 第83回 応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野 円佳
2. 発表標題 高温高圧処理を施したシリカガラスのX線回折
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野 円佳
2. 発表標題 シリカガラスの高温高圧処理を用いた 構造制御による 低散乱損失化と高屈折率化の両立
3. 学会等名 日本分光学会 紫外フロンティア分光シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野 円佳
2. 発表標題 無機ガラスにおける超秩序状態制御と応用
3. 学会等名 超秩序構造科学若手の学校（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野 円佳
2. 発表標題 無機アモルファスの超秩序構造の制御と高機能化
3. 学会等名 東北大学 応用物理学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Controlling voids in Silica glass, low scattering and its optical properties
3. 学会等名 Brazil MRS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Void-Engineering in Silica glass for Ultralow Optical Scattering Loss
3. 学会等名 ECOC workshop 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 Topology control of silica glass for ultralow optical scattering loss
3. 学会等名 o International Research Training Group "Energy Conversion System (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 高温高圧処理を用いたシリカガラスの超低損失化と構造変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 高温高圧処理を用いたシリカガラスの超低損失化とガラス構造
3. 学会等名 「先進・機能性材料」(AIMS - JUTEM共催)講演会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Madoka Ono , Y. Tanabe , Y. Yong , J. C. Mauro , M. Jeem , M. Fujioka , J. Nishii
2. 発表標題 Structure and Properties of the Silica glass Pressure-quenched at Liquid phase
3. 学会等名 PACRIM 14 / GOMD '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Madoka Ono
2. 発表標題 The Effect of Hot-Compression on Silica Glass and its Optical Properties
3. 学会等名 2021 RIES-CEFMS on-line symposium (webinar) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 高温高压処理を施したシリカガラスのX線回折
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野円佳
2. 発表標題 シリカガラスの高温高压処理を用いた 構造制御による 低散乱損失化と高屈折率化の両立
3. 学会等名 日本分光学会 紫外フロンティア分光シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	J E E M M E L B E R T (Melbert Jeem) (00815805)	北海道大学・工学研究院・特任助教 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	ペンシルバニア州立大学		