

精密成形用高屈折率ガラスと表面微細構造形成

(独)産業技術総合研究所, 無機機能材料研究部門

北村 直之, 福味 幸平, 金高 健二, 赤井 智子

High refractive index optical glasses and fabrication of fine structure on their surface by precision molding

Naoyuki Kitamura, Kohei Fukumi, Kenji Kintaka and Tomoko Akai

Inorganic Functional Materials Research Institute

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

光学レンズを始めとする精密なモールド成形が盛んになってから数十年が経つ。省プロセス・環境汚染の低減・貴重資源のロスの低減の点で長所の多い技術であり、近年では反射防止、非光沢、反射散乱、微細集光・結像、複屈折、回折素子などのさらに高度な光機能を付与する技術として発展してきている。高い精度での成形性と種々の機能に対応するために熱成形用ガラス材料も数多く開発されてきている[1]。この中でも高屈折率ガラスはレンズの小型化や微細構造による大きな光機能を得る上で今後も重要となってゆくと考えられるが、高屈折率ガラスに特有の着色や成形時の黒化・焼け、成形性など構成成分に起因する現象は未解決な部分が多い。我々は、高屈折率・低 T_g で

モールド成形に適したリン酸塩系およびホウ酸塩系の高屈折率光学ガラスの開発を目指して研究を進めている。本報告では、特にリン酸塩系の高屈折率ガラスの着色や成形性について紹介したい。

2. 精密成形用高屈折率ガラス

低融点ガラスとして期待されるリン酸塩ガラスでは、通常はリン酸多面体がネットワークを形成するため高屈折率成分を入れても n_d が 1.8 ぐらいが限界となる。 n_d が 2.0 を超えるような高屈折率の実現には高屈折率成分であり、かつ網目形成に寄与する酸化物が必要となる。このような酸化物は中間酸化物とされる酸化ビスマス、酸化ニオブ、酸化ズなどであり、幾つかの市販ガラスの高屈折率成分であることは知られている。酸化ビスマスまたは酸化ニオブを多く含むリン酸塩ガラスは、たとえば Fig. 1 のようにリン酸が 20 mol% 程度でもガラス形成能があることが知られている[2]。ちなみに、低リン酸の領域では耐水性も良好となることは

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

TEL 072-751-8484

FAX 072-751-9637

E-mail: naoyuki.kitamura@aist.go.jp

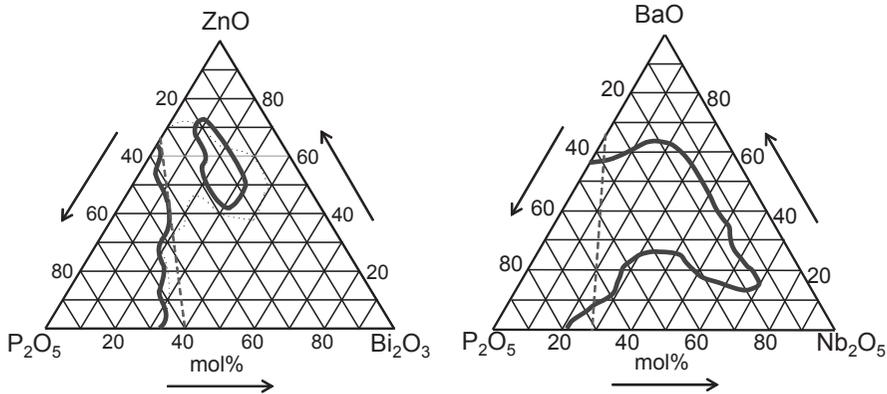


Fig. 1 Glass-forming regions of (a) ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅[11] and (b) BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ systems [8].

好都合である。O/P比が3.5以上の組成ではPO₄四面体は孤立して存在するが、BiO₆(ZnO₄)多面体やNbO₆多面体とともにガラス網目構造を形成すると考えられている。Bi₂O₃やNb₂O₅を添加するとn_dが2.0を超える高屈折率ガラスが得られるが、往々にして黄色を帯びることが光学ガラスとしての問題である。これは、Bi³⁺ではBi³⁺自身の6s²から6s'p¹の遷移[3]や、Nb⁵⁺ではO 2pとP 3pからNb 4dへの遷移[4]による吸収帯が紫外領域にあり、その裾が青色領域にまで存在することが原因である。Bi₂O₃濃度が低い場合、吸収帯位置はDuffyらが示したようにガラスの塩基度で変化するが、高濃度の場合には塩基度とともにBi周囲の構造と結合状態の影響を受ける。ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅系ガラスやピスマスホウ酸塩系ガラスでは、BiO₆多面体の連結構造が形成されると考えられ、前者ではBi-O結合の短距離化にともなう多面体の歪みの増加があることが分かった[5,6]。この構造変化が吸収帯のレッドシフトとバンド幅の増大の原因と考えられる。さらに、前者のリン酸塩では吸収帯にサイドバンドも形成されこれが黄色化に関与する。アルカリフッ化物添加によりサイドバンドは消失し、黄色を低減(Fig. 2中の右のガラス)し低融点化(At≒400℃)されたガラスを得ている[7]。

一方、ニオブリン酸塩系ガラスでは、NbO₆

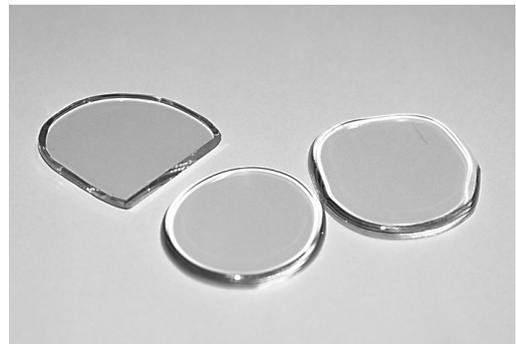


Fig. 2 A photograph of (right) some fluorine-doped ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅ glasses, and (left) a non-doped glass.

多面体がPO₄四面体と同様に網目形成に寄与するが、酸化ニオブ量の増加とともに多面体の連結構造が発達する。これとともにNbO₆多面体の構造が歪み紫外吸収帯幅も増加する[8]。多面体の歪みを取り除く成分が見つければ紫外吸収帯が先鋭化し透過性能も上がると考えており、今後、Nb周囲の構造制御の課題に取り組んでいきたいと考えている。

3. リン酸塩系高屈折率ガラスの熱成形による表面微細構造形成

熱インプリントによる上述のガラスの表面微細構造形成の例を紹介したい。波長以下のサイズの突起構造を物質表面に2次元配列させると、物質界面での巨視的(波長に比べて)な屈

折率変化が連続的になるため反射率が減少する。いわゆるモスアイ構造であり、すでに、ガラス以外の素材でも製品化されている。モールド成形で製造可能な理想的反射防止形状は円錐構造であり、どの断面においても平坦部が存在しないことが重要である [9]。田村らが市販の低屈折率リン酸系光学ガラスで反射防止構造付きレンズを一括成形し、1/10 まで反射率を低減させている [10]。一方、高屈折率の亜鉛ビスマスリン酸塩系ガラス (55 ZnO-20 Bi₂O₃-25 P₂O₅ : n_d=1.8) で反射防止構造のモールド成形を行った結果を Fig. 3 に示す。半球状に近い

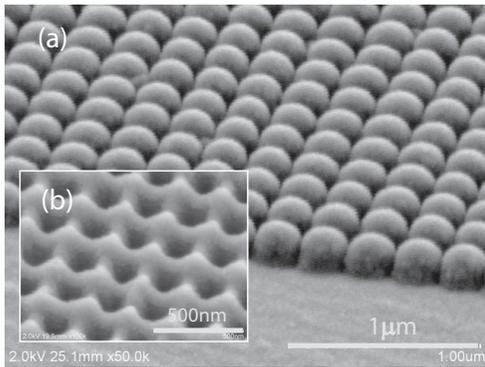


Fig. 3 SEM images of (a) surface pattern (antireflection) fabricated on a zinc bismuth phosphate glass plate and (b) SiC mold for antireflection [11].

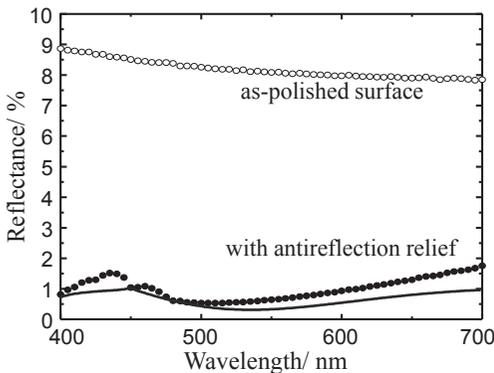


Fig. 4 Reflection spectra of a zinc bismuth phosphate glass plate having antireflection structure on its surface. A solid line represents the result of RCWA simulation [11].

放物面回転体形状の突起構造となることが SEM 画像からわかる [11]。このガラスの反射率の測定結果を Fig. 4 に示す。丸い形状の突起構造であるが、低反射率が実現されている。Fig. 5 は厳密結合波解析 (RCWA) で計算した幾つかのサブ波長突起構造による反射率を示すが、半球状に近くなるにつれて全体的に反射率が高く、特定の波長において周期的に幾つかのピークが現れる。突起の頂上が平坦であるため反射が多くなり、周期構造が原因となる回折現象と考えられる周期的な振る舞いが見られる。計算結果は Fig. 4 の実線で示されるように比較的良く実際のスペクトルを再現している。このようにビスマスを多く含むリン酸系高屈折ガラスでは、田村らと類似した温度域で成形を行っているにもかかわらず、半球状の突起構造となり、弾性回復の兆候が確認された。リン酸が連続網目構造を形成する組成領域においても同様の挙動を示した。

一方、ニオブリン酸塩ガラス (25 BaO-50 Nb₂O₅-25 P₂O₅ : n=2.0@633 nm) の表面にインプリント法を用いて形成した周期 300 nm の 1 次元周期構造の成形例を Fig. 6 に示す。ビスマスリン酸塩ガラスと同じ成形温度域でのプレス成形であるが、こちらの方は金型の形状を概ね再

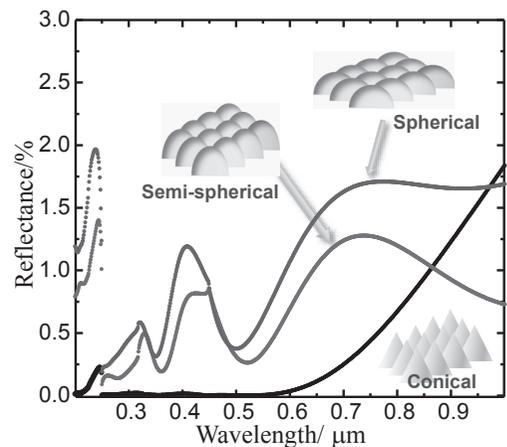


Fig. 5 Reflection spectra simulated by RCWA for conical, spherical and semi-spherical 2 dimensional periodic structures [11].

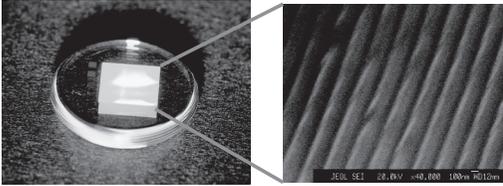


Fig. 6 A photograph and an SEM image of surface pattern (1 dimensional periodic (300 nm) structure) fabricated on a barium niobium phosphate glass plate (replica).

現しており、ビスマス系のような回復は見られなかった。1次元の周期構造は構造的複屈折を示し、Fig. 7のように青色領域で $\lambda/8$ の位相差を示すことが分かった。より深い金型を用いれば、大きな位相差の出現が期待できる組成系である。以上の2例のように、両者とも屈伏点温度近傍の成形であるにも関わらず、弾性回復に差異がみられるのは大変興味深い。巨視的な成形では、ガラスや金型温度分布が形状精度に重要な因子であることは知られている。形状が小さくなればその形状内での温度分布はおおよそ均一と期待できる。従って、弾性回復について網目形成酸化物や修飾酸化物のイオンの周囲の構造など微視的な要因を考慮する必要がある。

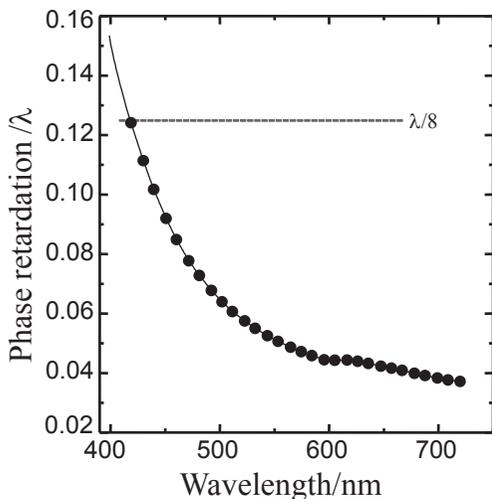


Fig. 7 Phase retardation by 1D periodic structure formed on a barium niobium phosphate glass plate.

と考えられる。分子動力学を組み入れたガラス成形シミュレーションも試み始められているが [12], 実際の多成分ガラスでの現象を解明するにはまだ時間がかかりそうである。熱成形には金型との融着, ガラス表面の焼けやガラス自身の黒化現象 [13] など多くの課題があり, 表面微細構造による新規機能付与に向けて解決が期待される。

4. おわりに

再熱成形による表面微細構造形成技術はバッチプロセスが主なためコスト削減が難しいが, 大面積化や連続成形の可能性も残されており技術発展が期待される。成形時間短縮などの生産性向上を解決する上でも, ガラスの構造まで踏み込んだ熱・機械特性の解明が必要と考える。我々は, ガラスの緒性質と成形性に関する研究を国家プロジェクトの枠組みの中で進めている。より効率の良い表面成形技術の進歩のために情報を発信したいと考えている。

謝辞

本研究は日本板硝子工学助成の助成ならびに一部は次世代光波制御材料・素子化技術の元で行われた。後者の研究実施では北海道大学の西井準治教授に謝意を表します。現在は総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム「革新的設計生産技術」によって研究を実施している。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] 北村直之・福味幸平, 「ナノ構造光学素子開発の最前線」, 菊田・西井編, シーエムシー出版, 2011, PP. 166-174.
- [2] B. Elouadi, et al., Phase Trans. 13 (1988) 219 ; Z. N. Scheglova and T. V. Avlas, Fiz. Khim. Stekla 16 (1990) 879.
- [3] G. Blasse and A. Bril, J. Chem. Phys. 48 (1968) 217.
- [4] I. Cho et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2011 (2011) 2206.
- [5] N. Kitamura and K. Fukumi, J. Ceram. Soc. Jpn. 121 (2013) 355.
- [6] N. Kitamura et al., J. Non-Crystal. Solids, 357 (2011) 1188.

- [7] N. Kitamura et al. , 23rd International Congress on Glass, Prague, 2103.
- [8] N. Kitamura, UVSOR Activity report, 2013 : N. Kitamura, *ibid* 2014.
- [9] 西井準治, 「ナノインプリント技術」松井真二・平井義彦編, 電子情報通信学会, 2014, pp. 70-82
- [10] T. Tamura et al. , *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 112501.
- [11] N. Kitamura et al. , *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 19 (2010) 753.
- [12] K. Tada et al. , *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 06 FH 13.
- [13] K. Fukumi, N. Kitamura and J. Nishii, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 120 (2012) 599.