

特集 ナノガラスプロジェクトの成果と展望

ニューガラスフォーラムの成果と展望

1. つくば及び大阪研究室の成果

社団法人ニューガラスフォーラム ナノガラス研究本部

平野 英治

(社)ニューガラスフォーラムつくば、及び大阪研究室「(独)産業技術総合研究所関西センターとの共同研究」の研究成果について、プロジェクト最終展示会として臨んだ nanotech 2006 国際会議・技術展(平成 18 年 2 月 21 日～23 日、東京ビッグサイト)の出展内容をもとにまとめたので以下に概要を紹介する。

高強度化ガラス技術

Strengthening Technique of Glass

(ニューガラスフォーラムつくば研究室)

1. 技術の概要

ガラスはその高い透明性、優れた耐候性、高度な加工性と成形性から、建築用や自動車用の窓ガラスをはじめ、情報通信など様々な分野で用いられている。特に近年では、ディスプレイ用ガラスなどの大型化に伴って、ガラスの薄板化、軽量化のために高強度化が強く望まれている。本研究では、フェムト秒レーザー光をガラス表層部に対物レンズを用いて集光照射し、ガラス内部に母材とは物性の異なった領域(以下異質相と呼ぶ。)を二次元あるいは三次元的に形成する。この異質相がガラス破壊時のクラックの進展を抑制する効果を持ち、強度を向上させることが可能である。また、この手法は常温下で 1mm 以下の薄いガラスにも適用できる。図 1 にフェムト秒レーザー照射システムの概略図を、図 2 にガラス内部への改質部の形成による高強度化概念図を示す。

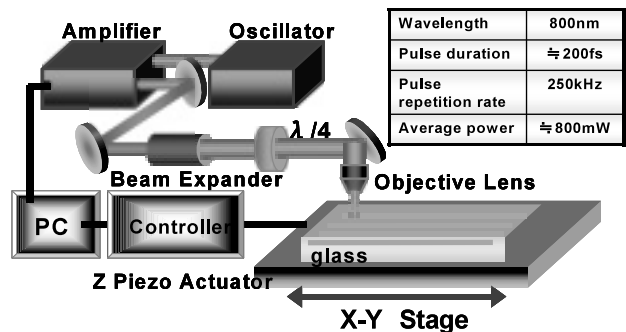


図 1 フェムト秒レーザー照射システム概略図

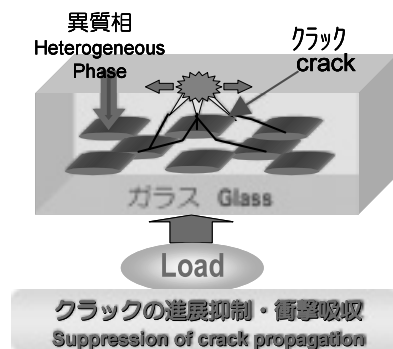


図 2 ガラス内部への異質相の形成による高強度化概念図

〒105-0004 東京都港区新橋 2-12-15 田中村町ビル 8 階
TEL 03-3595-2775
FAX 03-3575-0255
E-mail: hirano@ngf.or.jp

2. 研究成果の概要

フェムト秒レーザー照射条件による曲げ強度試験結果のワイブル分布の解析結果を図3に示した。ガラスはソーダライムシリケートガラスを用いた。また図4には異質相を形成したサンプルの曲げ強度分布イメージをまとめた。種々の照射条件の最適化により、低荷重での破壊確率の減少やガラスの安全率の向上がみられ、未照射ガラスと比較して平均曲げ強度で2倍の強度向上を実現した。強度向上の傾向は異質相の形成条件（レーザー照射条件、照射位置）により異なり、異質相をできるだけ表層付近に密に形成することが有効であることを確認した。また異質相部はレーザー照射により密度変化などの局所的な物性変化が生じ、その周辺部に応力層が発生することが分かっている。この異質相及び応力層の存在がクラック進展抑制に効果的であることを明らかにした。ディスプレイ用ガラスの軽量化やその他情報家電分野での新機能デバイスへの展開が期待される。

なお本研究成果の一部は、実用化研究である

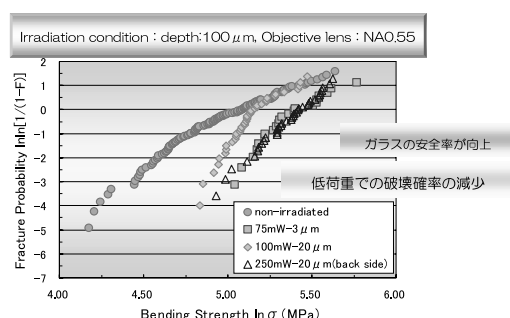


図3 曲げ強度のワイブル分布

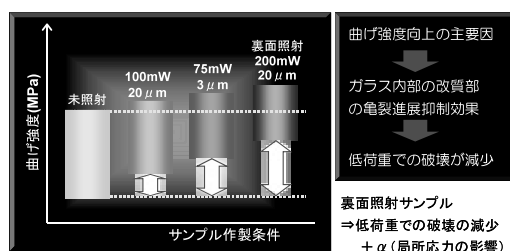


図4 フェムト秒レーザー照射により異質相を形成したサンプルの曲げ強度分布イメージおよび考察

フォーカス21「ディスプレイ用高強度ナノガラスプロジェクト」で展開された。

低損失導波路

Low Loss Waveguide

(ニューガラスフォーラムつくば研究室)

1. 技術の概要

光ファイバー通信システムへの波長分割多重伝送方式の導入に伴い、AWG (Arrayed Waveguide Grating) 等の光受動部品がガラス導波路構造で製造され、実用化されるようになってきた。今後、更なる拡大およびアクセス系への普及展開を図っていくためには、小型化による低価格化と、それに伴うガラス材料と製造方法の開発、及び更なる低損失化などを検討していかなければならない。ここではガラス導波路のコア層とクラッド層の比屈折率差 Δ の超高 Δ 化と低損失化を目指したガラス薄膜材料と新規な導波路構造の研究を進めた。

アルコレート系液体ソースを使ったプラズマCVD法（化学気相成長法）を用い、超低パーティクル成膜技術による超低損失ガラス材料作成技術と、超高 Δ 構造を実現するための新規な導波路構造の提案、および大面積・高寸法精度電子線直接描画法の開発による低散乱損失の導波路パターンニング技術を開発した。

2. 研究成果の概要

図1に開発した導波路構造を示す。このガラス材料を検討し、比屈折率差 Δ を0.数%から3%程度まで実現出来るガラス材料を開発した。またプラズマCVD装置の構成および成膜

方法に改良を行ないコアガラス層の低損失化を実現した。次に導波路作成プロセスによる散乱損失の抜本的な低減方法として、電子線直接描画装置を用いてφ4"石英ガラス基板上に電子線ネガレジストパターンを形成し、これにより図2に示すようにコアガラス層の側面荒れをフォトリソグラフィ法に比較して極めて少なくパターン形成することができた。また導波路チップをCO₂レーザーでドライクレンジングプロセスによりチップングをほとんど生じることなく分断する技術を開発した。以上の技術を組み合わせて、図3に示すように比屈折率差 Δ が0.5%から1.5%の導波路で、損失が0.01 dB/cm以下の低損失ガラス膜を有するスラブ導波路、及びそれを用いた埋め込み型導波路を実現することができた。さらにCO₂レーザー照射による石英ガラス基板上に10 μ m程度の狭い溝を垂直および斜め方向に形成する方法を提案し、実験により実証した。またこの方法を用いた種々の光部品加工への応用を提案した。今後、光通信分野をはじめ、光信号処理、光計測、センサー、情報家電への展開が期待できる。

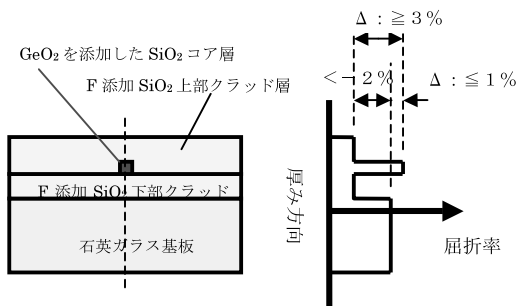
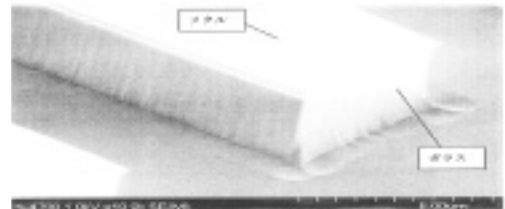
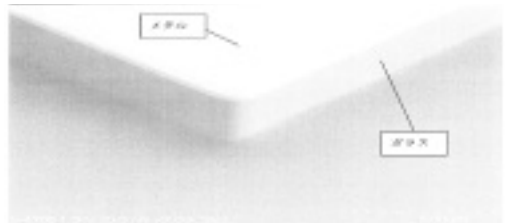


図1 開発した高 Δ 導波路構造



従来法；フォトリソグラフィ法によるコア層側面SEM写真（側面荒れ 大）



本法；電子線直接描画法によるコア層側面SEM写真（側面荒れ 小）

図2 メタルパターンマスクによるコアガラス層のドライエッチングSEM写真
（フォトリソグラフィ法と電子線直接描画法の比較）

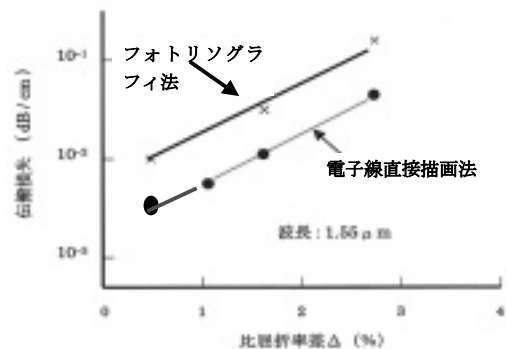


図3 埋め込み型導波路の損失特性

3 次元光回路

3-D Optical Circuits

(ニューガラスフォーラムつくば研究室)

1. 技術の概要

ガラスは、周期律表中のほとんどの物質を溶かし込むことが可能であるため、様々な組成や特性を有するガラスを作製することが可能である。このガラスに高屈折領域と低屈折領域の周期的な構造を形成する最も有望な手段として考えられるのが結晶析出である。超短パルスレー

ザーを使用してガラス材料中に高屈折領域、光機能領域を三次元にパターンニングすることで、光導波路、フォトニック結晶、レンズ、ミラーなどの微小光学部品を形成するのがこの技術の特徴である。図1にレーザー照射光学系を、図2に目指す三次元光回路の概念図を示した。

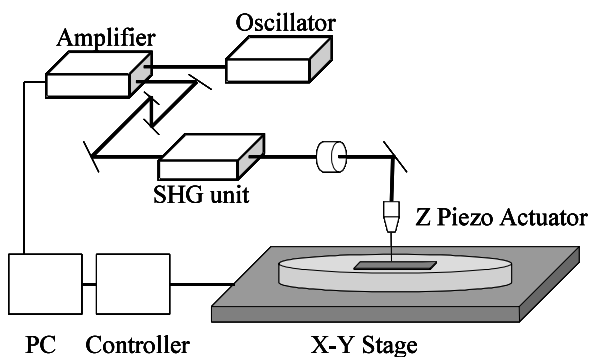


図1 レーザー照射光学系

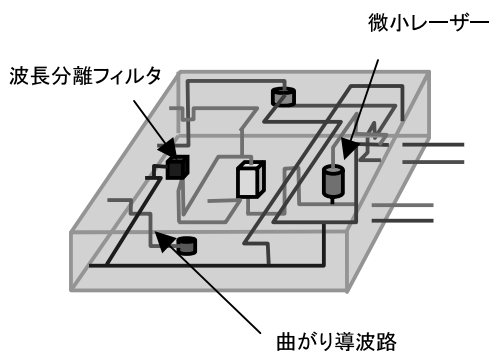


図2 三次元光回路の概念図
(大きさ; 1 mm × 1 mm × 0.3 mm)

2. 研究成果の概要

従来のガラスで得られている屈折率差0.05に対して、1.09の高屈折率差の取れる多層膜ガラス材料の可能性が得られた。一方、化合物半導体を含有する溶融型の新規ガラス材料を開発し、屈折率差0.5を得ることができた。このガラス材料を用いて、反射型曲げ回路用にフェムト秒レーザーの集光照射によりサブミクロン周期の三次元微細周期構造の形成に成功した。

得られた特性としては、周期40層で波長が $3\mu\text{m}$ で反射率80%、 $1.8\mu\text{m}$ で17%、 $1.55\mu\text{m}$ では10%を示した。また、周期10層でも反射特性を確認した。(図3) 尚、10層で $6\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の曲げ半径に相当し、自由に光の方向をガラス中で制御できることが分かった。3次元光回路、微小回折光学素子への展開が期待できる。

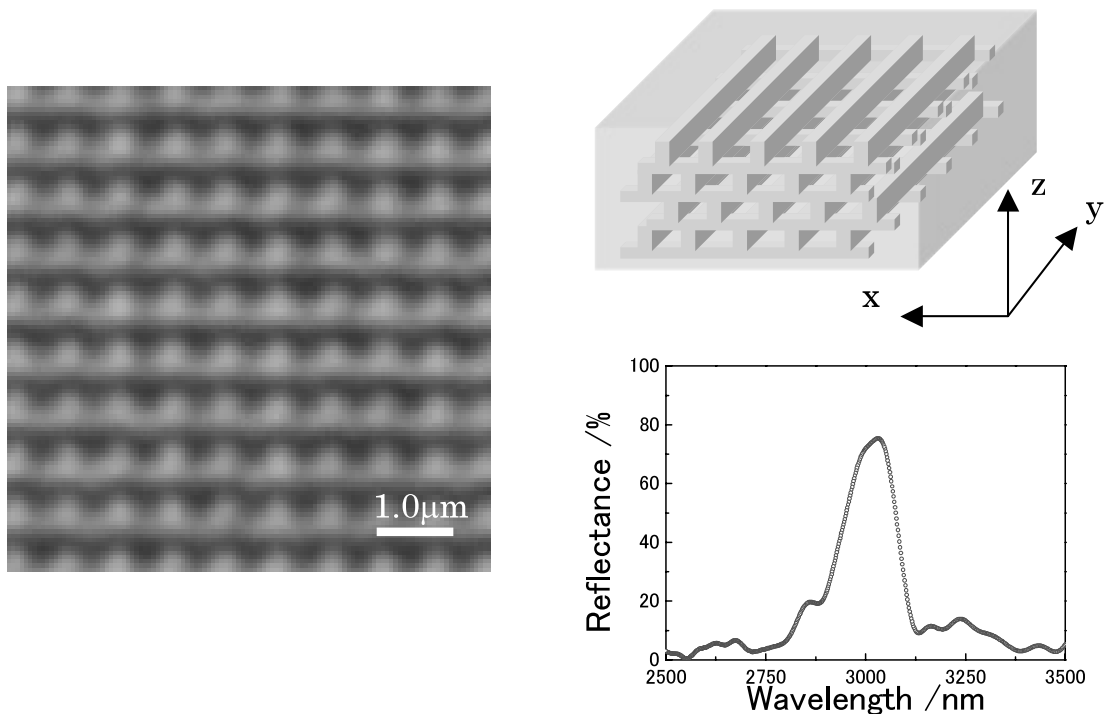


図 3 ガラス中に作製した三次元ナノ周期構造の模式図(右上)と光学顕微鏡像(左), および作製した三次元ナノ周期構造の赤外領域の反射特性(XY-周期 0.8 mm, Z-周期 1.0 mm, 40 層, 屈折率差 $Dn : 0.1$)

アサーマルガラス

Athermal Glass

(ニューガラスフォーラム大阪研究室, (独)産業技術総合研究所関西センター)

1. 技術の概要

一般の光学ガラスは、屈折率の温度変化や熱膨張に依存して大きな光路長の温度依存性を示すため、波長合分波デバイスを構成した場合、実使用において無視することのできない中心波長の温度依存性を示す。したがって、波長特性の温度無依存化を図る「アサーマル技術」が重要となる。本研究では、従来の均質なガラスの光路長温度依存性を低減させるという考えから転換をはかり、ガラスマトリックス中に異質相をナノサイズに分散制御させることによって、光路長温度依存性の小さい透明材料を得ることを試みた。具体的には、ガラスマトリックス中でのナノサイズの結晶析出(結晶化ガラ

ス)や、ガラスマトリックス中へのナノサイズのポリマー粒子の分散(有機-無機複合化)により、光路長温度依存性の低減に取り組んだ。なお光路長の温度依存性は次式で表せる。

$$\frac{1}{l} \frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha$$

ここで、 S は光路長、 $1/l \cdot dS/dT$ は光路長温度係数、 n は屈折率、 T は温度、 α は熱膨張係数、 l は材料長を表す。

2. 研究成果の概要

低膨張 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 系透明結晶化ガラスに対して B_2O_3 を添加し、約 200 MPa の圧力印加下で結晶化させるにより、光路長温

度係数 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，熱膨張係数 $0.26 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の透明結晶化ガラスを作製することができた。この結晶化ガラスには，粒径 20 nm の β -石英固溶体が析出しており，可視領域でも透明である。

またポリメタリル酸メチル (PMMA) のナノ粒子 (粒径 18 nm) とシリカガラスのナノ粒子 (粒径 7 nm) 混合体に 8 GPa の圧力で圧縮するとによって，室温でも透明な有機-無機複合体を得た。この材料では，光路長温度係数をシリカの 2/3 のレベルの $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ まで低減できた。さらに熱膨張係数は $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と若干大きいものの加成性から予測されるよりも小さな値を示した。図 1 に，アサーマルガラスの熱膨張係数と光路長温度係数の関係を示し，図 2 には PMMA-SiO₂ コンポジットガラスの写真を示す。

このように，ナノサイズの粒子をガラス中に分散させることにより光路長温度係数を低減できることを示した。温度変動に対しても特性が変化しないエタロン等の透過型光学素材への応用が期待される。

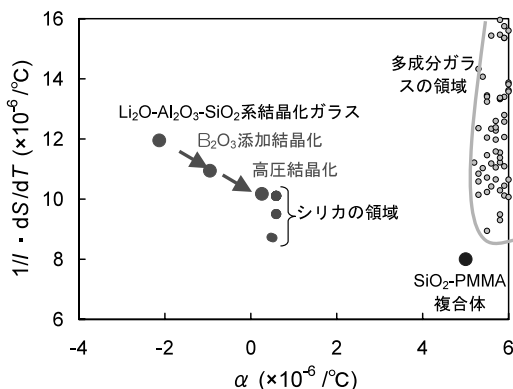


図 1 アサーマルガラスの熱膨張係数と光路長の温度依存性の関係

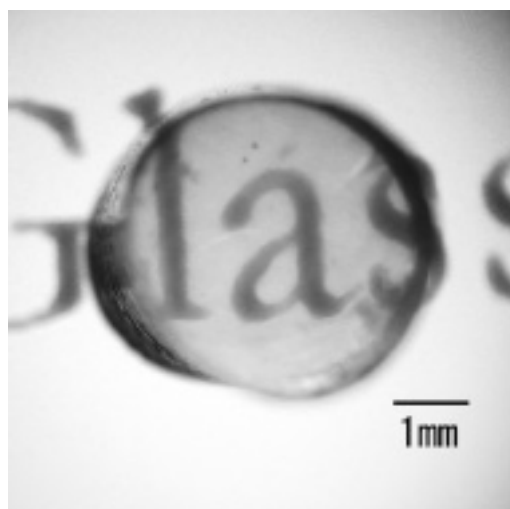


図 2 PMMA-SiO₂ コンポジットガラス (PMMA 含有量 17 vol%, t = 5 mm)

極微分波デバイス

Ultra-small Demultiplexer

(ニューガラスフォーラム大阪研究室，(独)産業技術総合研究所関西センター)

1. 技術の概要

光通信分野においては，伝送する波長多重数に比例して記録速度は増大し，異なる波長の信号光を高精度に分離する波長分離素子がキーコンポーネントとなる。より高い波長分散素子を開発することにより僅かな波長変化に対しても集光スポットを空間的に分離することが可能と

なる。現在市販されているヘッド部には波長板，偏光子，プリズム等の光素子が多数組み込まれており，これら光素子は現状では一つずつメカニカルに固定・配置されている。これら光素子を一枚の基板の上に組み込むことによりデバイスの小型化が可能となる。

本研究では，ガラス材料へのリソグラフィー

やドライエッチングといった半導体加工プロセスを応用した微細加工技術を検討した。光の波長と同レベルあるいはそれ以下の周期構造をガラス表面や内部に形成する技術を開発し、その内部に形成されるフォトニックバンドを利用した分波素子を開発した。また周期構造の外周を三角形にすることによって、僅かな波長差でも出射角が非常に大きく変化することを見出した。

2. 研究成果の概要

コア層に高屈折率材料である Ta_2O_5 を用い、二光束干渉露光法によりアスペクト比の高い深溝微細周期構造をスラブ導波路内部に埋め込むことに成功した。 Ta_2O_5 層に形成した埋め込み前の高分散素子の上面 SEM 写真および、埋め込み前後の深溝周期構造の断面 SEM 写真を図 1 に示す。図に示されているように、格子周期 500 nm、溝深さ 3 μm の深溝周期構造が高精度に作製できており、空隙を埋めることなく

オーバークラッド層が形成できた。このような高アスペクト比の光の波長以下の周期構造を三角形にした回折格子では、信号光を入射すると、僅かな波長差でも出射角度は大きく変化する。入射光の波長と出射角度の関係を図 2 に示す。図に示すように、1400 nm から 1500 nm の波長帯域において出射角度はほぼ線形に変化しているのが確認できる。角度分散を見積もったところ、1% の波長差における出射角度の変化は 4.8° の値が得られ、赤外域においてガラスプリズムの 70 倍以上の角度分散を持つ回折格子を実現した。更に、同様の方法を用い、 SiO_2 系スラブ導波路内部に格子周期 225 nm の三角形状の深溝周期構造を形成した 1 次元フォトニック結晶を作製した。作製した高分散素子における角度分散の評価を行ったところ、波長 405 nm 帯域において波長差 1% に対する出射角度の変化は 1.43° とガラスプリズムの 20 倍以上の値を得た。

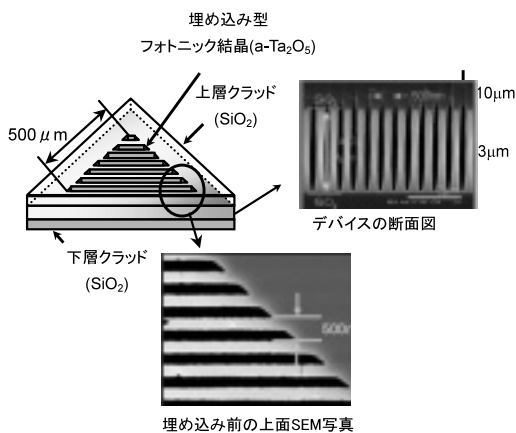


図 1 スラブ導波路内に形成した三角形の周期構造 (Ta_2O_5 系高分散素子)

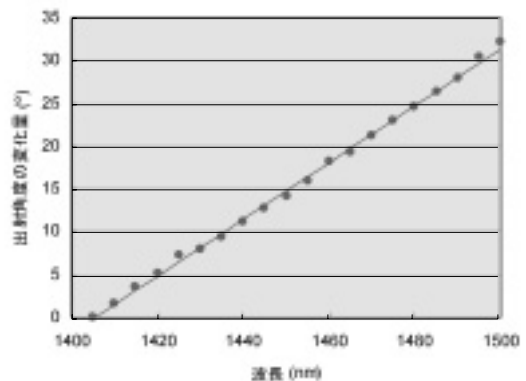


図 2 Ta_2O_5 系高分散素子における入射波長と出射角度の関係

高屈折率差デバイス

High Refractive Index Contrast Devices

(ニューガラスフォーラム大阪研究室, (独)産業技術総合研究所関西センター)

1. 技術の概要

光による集積回路を形成する際, 光学素子と光学素子とを繋ぐ導波路の作製は必要不可欠な技術の一つに挙げられる。しかし, 従来用いられている石英ガラス材料ではコアとクラッドの屈折率差が小さいため曲げ半径が数 mm 程度となり, 回路の小型化を行うためには不適當である。一方, 導波路におけるコアとクラッドの屈折率差を大きくすればコアへの光の閉じ込めが強くなり, 回路の微小化が可能となる。

本研究では, 高屈折率材料として, 光の透過波長帯域が広く, 高屈折率で微細加工に適したシリコンナイトライド (SiN) を選択し, 導波路としての可能性を探求した。SiN の成膜技術として, 安全性の高い有機液体原料トリスジメチルアミノシラン (TDMAS) を原料にしたプラズマ CVD 法を検討した。またその導波路化技術の開発に取り組んだ。

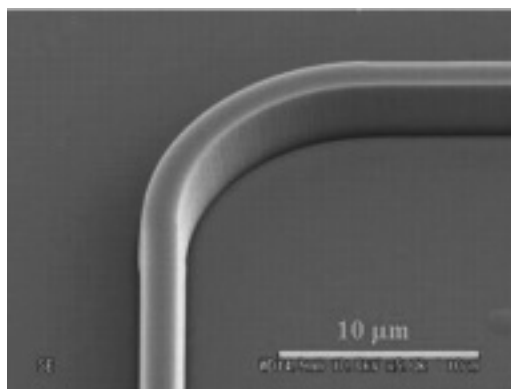


図 1 曲げ半径 10 mm の曲がり SiN 導波路 (コア) の SEM 画像

2. 研究成果の概要

極微導波路母材として注目されているシリコンナイトライド (SiN) の成膜には, シランを用いた CVD 法が知られている。しかし原料の有害性から取扱いが難しいため, SiN 薄膜の成膜は TDMAS およびアンモニア (NH₃) を原料として, 石英基板上へプラズマ CVD 法により行った。成膜条件の最適化により, 伝搬損失を 1.55 μm 帯で 0.1 dB/cm まで低減できた。また, 導波路化技術については, コア幅 1.5 μm で曲げ半径 10 μm の曲がり導波路を実現した。埋め込み前の曲げ半径 10 mm の SiN 曲がり導波路の SEM 画像を図 1 に, 埋め込み後の, 曲がり導波路の断面写真を図 2 に示す。この曲がり導波路を用いて, 図 3 に示すように, 波長 633 nm の光が伝搬することを確認した。

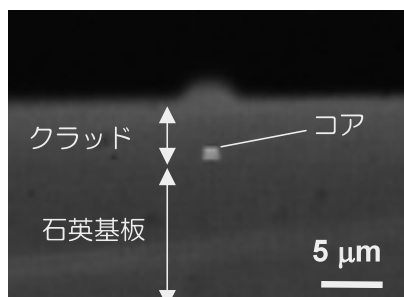


図 2 導波路断面の光学顕微鏡像

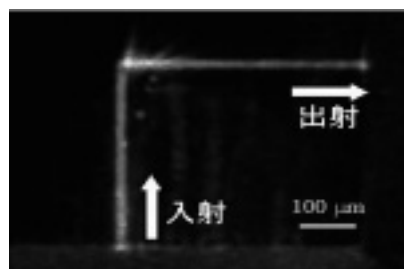


図 3 曲げ半径 10 mm の曲がり導波路を波長 633 nm の光が伝搬している様子

光学多層膜ボンディング

Bonding of Optical Multilayer Films

(ニューガラスフォーラム大阪研究室, (独)産業技術総合研究所関西センター)

1. 技術の概要

従来, 多層膜を含むガラス材料を組み合わせる場合, ビームスプリッターなどの光機能素子を作製する場合には, 樹脂接着剤を用いた接合方法が広く利用されてきた。しかしながら樹脂接着剤を使用した場合, 厳しい使用環境での変色あるいは剥離が大きな問題として顕在化してきた。有機系接着剤を使用しない光学多層膜の直接接合は, 高い組立て精度を実現し, 耐熱と耐紫外線性能も達成できるものと期待できる。フッ酸による多層膜構造の直接接合法を検討し, 屈折率が異なる2種の材料からなる多層膜周期構造とガラスの直接接合とその機能素子化に取り組んだ。

2. 研究成果の概要

イオンアシスト真空蒸着法により最表面を

SiO_2 とする $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ の多層膜をガラス基板上に成膜し, 接合用試料とした。洗浄した試料面にフッ酸を滴下した後, 試料を重ね合せ, 温度・圧力をかけて接合した。接合は, 膜面同士および膜面とガラス基板について行った。図1にフッ酸接合による膜/ガラス接合界面のSEMおよびTEM写真を示すが, 接合層に欠陥はなく, 膜厚精度は10 nm以内に制御可能であった。また図2に多層膜試料の接合強度と接合時のプレス圧力の関係を示す。20 MPa以上の圧力で数MPa以上の接合強度が得られた。光学多層膜には多層膜製造時に生じる反りがあるため, その接合に際しては, 反りを解消するに要するプレス圧力が必要であることが分かった。膜とガラスの接合強度が高いのは, 膜

面同士の接合と比べて応力による反りの影響が少ないためである。

この技術を用い, バンドパスフィルター, エッジフィルター, RGBフィルター

アレイ, 偏光ビームスプリッター, CWDMフィルターアレイを作製した。

図3に作製したRGBフィルタアレイの外観と透過特性を示す。このRGBフィルタアレイを450℃, 20時間熱処理しても, 外観, 透明性に変化がなく, 従来の有機接着剤を用いたものに比べ優れた耐熱性を確認した。当技術は, 信頼性の高い樹脂レス接合として, 高信頼性フィルター, 偏光子およびその集積化が可能であり, 様々な応用が期待できる。

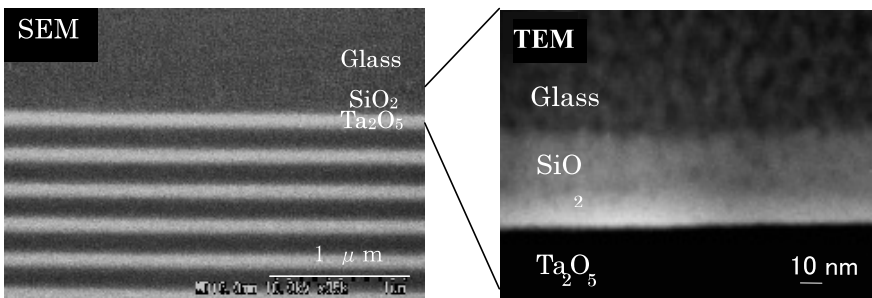


図1 膜/ガラス接合界面のSEMおよびTEM写真

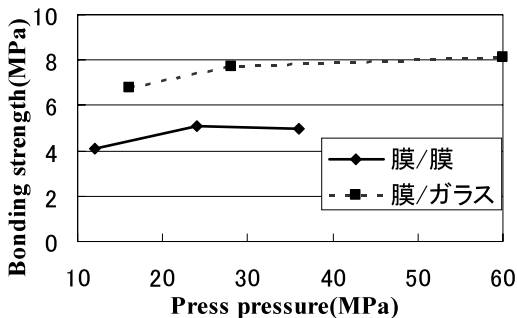


図2 接合強度の接合圧力依存性

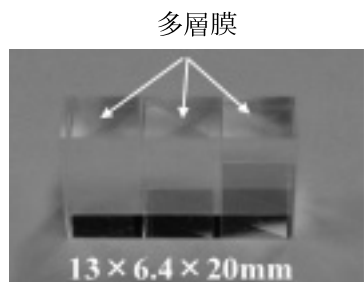
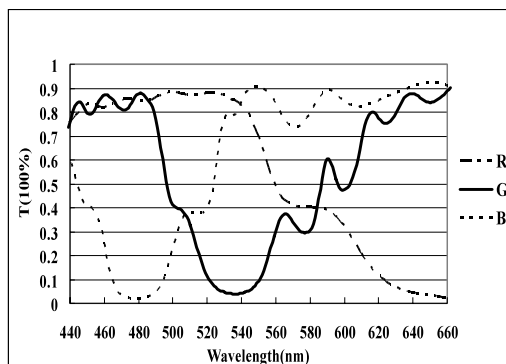


図3 RGBフィルタレイの外観写真と透過特性



プロトン導電性膜

Proton Conducting Membrane

(ニューガラスフォーラム大阪研究室, (独)産業技術総合研究所関西センター)

1. 技術の概要

イオン交換や燃料電池に用いられる固体高分子電解質は、パーフルオロ系や芳香族炭化水素系、炭化水素系などの有機化合物を骨格とした構造が多く、中温域 (120-160℃) では T_g の関係から耐久性が低下すること、あるいは伝導性を担うスルホン化度の増加により耐熱性が低

いなどの問題を抱えている。無機成分を骨格として多く含有し、複合化することが出来れば耐熱性の向上が期待される。本研究は、多孔質ガラスまたは金属アルコキシドを原料としたガラスマトリックスを骨格とし、有機分子を導電パスとする有機-無機複合化技術を開発した。

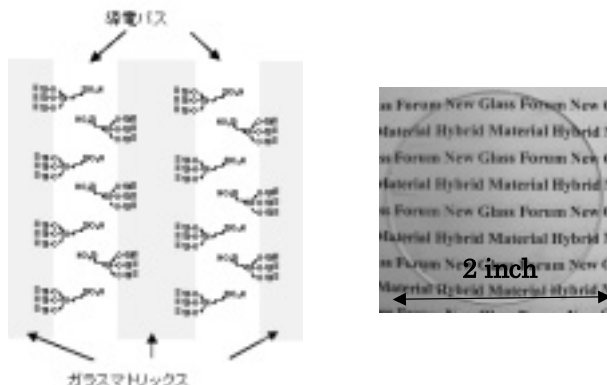


図1 多孔質ハイブリッド導電膜の模式図と外観

図2 ゼルゲル法により作製した複合膜 (40% TiO_2 /有機高分子)

2. 研究成果の概要

平均細孔直径 4 nm の多孔質ガラスの細孔内表面の OH 基にメルカプトプロピルトリメトキシシラン (シランカップリング剤) を反応させ、その後にメルカプト基 (-SH) を酸化することによりプロトン導電性を持ったスルホン酸基を導入した。この多孔質ハイブリッド導電膜の模式図及び概観を図1に示す。この多孔質ハイブリッドは、140℃, 100% RH で $1.2 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ の導電性を示した。また、ゾルゲル法によりチタンアルコキシド又はシリコンアルコキシドと、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸から導電性有機-無機ハイブリッド膜を作製した (図2)。このハイブリッド膜の導電率は 105℃, 100% RH で $2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ を示した。

最後に、各研究項目と携わったニューガラスフォーラム研究員一覧を下表にまとめた。なお、*印は平成18年3月時点での在籍メン

バー。() はプロジェクト期間中に、交替やプロジェクト移行などによって出向元企業等へ戻ったメンバーを示す。

研究大項目	中項目	小項目	ニューガラスフォーラム研究員	
			つくば研究室	大阪研究室
①超微粒子分散等構造制御技術	1) 異質相微細析出技術	a. アサーマルガラス		(永金 知浩) 姫井 裕助*
	2) 超微粒子分散技術			
②高次構造制御技術	1) 周期的構造制御技術	a. 高次構造化材料 (極微分波デバイス 高屈折率差デバイス 光学多層膜* 一次元フォトニック結晶 ほか)	(鄭 益秀) (伊井 一夫) (黒岩 裕) (柳澤 修) (松田 弘一) 武島 延仁* 岩野 隆史* 井本 克之*	(陰山 淳一) (中澤 達洋) (植田 牧子) 大家 和晃* 秋田 陽介* 笠 晴也* 陳 路* 岡田 恵子*
		b. 高強度化ガラス材料	岩野 隆史*	
	2) 有機-無機ハイブリッド技術	a. 導電性膜技術		(菊川 敬) 川部 和広*
③三次元光回路材料技術	1) 低損失光導波路用材料技術	a. 低損失光導波路用材料	井本 克之*	
		b. 三次元光回路用材料	(伊藤 俊哉) (黒岩 裕) (伊井 一夫) (長田 崇) (鄭 益秀) 武島 延仁* 成田 善廣* 岩野 隆史*	
	2) 大容量光メモリ用材料技術	a. 大容量光メモリディスク用集光機能材料	(山本 浩貴) (フォーカス21プロジェクトへ移行)	
		b. 大容量光メモリヘッド用ガラス材料		(中澤 達洋) 大家 和晃*

(永金 知浩): 日本電気硝子、(陰山 淳一、黒岩 裕、柳澤 修): 旭硝子、

(中澤 達洋、伊藤 俊哉): 日本板硝子、(菊川 敬、植田 牧子): 旧NGF、(松田 弘一): 現NGF、
フォーカス21プロジェクトへ移行、(伊井 一夫、長田 崇): 旭テクノグラス、(鄭 益秀): 湖北工業、

(山本 浩貴): 日立製作所

<謝辞>

本研究は、ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)「ナノガラス技

術」の一環として、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われたものである。