

# StM 法による超半球型微小光学ガラスの作製 とその光機能

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

矢野 哲司

## Preparation of Micrometer-size Super Spherical Glass for Optical Devices by StM Technique

Tetsuji YANO

Department of Chemistry and Materials Science,  
Tokyo Institute of Technology

### はじめに

より詳細な多くの情報を取り扱うための新しい手法がさまざまなアプローチにより開発されている。画像、イメージなどを極微細な素子を通して授受するようになり、ナノレベルの微細な領域を利用した情報伝達を行う素子の開発につながっている。より精細な画像情報を取り込むレンズの開発や高感度の化学情報の検出に用いられるセンサーもその例である。複雑な構造で達成し得る物理現象もあれば単純な形状でもそれを突き詰めることで桁違いの性能を達成し得るものがある。本稿で取り上げる超半球型ガラスは、「真球」, 「真円」を突き詰めることにより、高い光学機能を生み出す。ガラスに特有の性質を利用することで、それらは可能になってくる。

ガラスは、ガラス転移温度以上の温度に加熱することで液体状態となる。この液体は、極めて粘性の高い液体であるが、同時に表面張力も大きいことで知られている。23, 72, 485 mJ/m<sup>2</sup> のという値は、それぞれエタノール、水、水銀の表面張力である。高い表面張力は、表面積を小さくするように液体に形状変化を誘起する。蓮の葉の上の水滴のように、濡れ性の低い表面上では球状を呈する。ガラス融液の表面張力は、組成によって異なるが、一般的なケイ酸塩ガラスならばおおよそ 300 mJ/m<sup>2</sup> 程度の値を持つ [1]。水よりも数倍も高い表面張力を持つ液体である。蓮の葉の水滴のように、ガラス液滴を濡れ性の低い基板の上においた場合、ガラス液滴は球状に変化する。

本稿で紹介する StM 法 (Surface-tension Mold technique) は、超半球状のガラスを作製するために我々が名付けた手法である。超半球とは、球の一部を平面で切り取った半球以上の大きさの球のことを指す。ここに、毛管長 (Capillary length) と呼ばれる表面張力が作用する

〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1-S7-4

TEL 03-5734-2523

FAX 03-5734-2845 (共通)

E-mail: tetsuji@ceram.titech.ac.jp

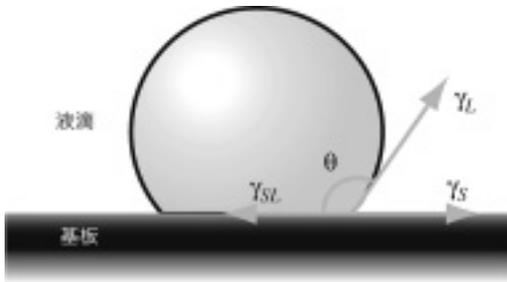


図1 StM法による超半球形状の成形。

臨界長を表す尺度がある [2]。

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1)$$

$\gamma$  は液体の表面張力、 $\rho$  は密度、 $g$  は重力加速度である。 $\gamma = 300 \text{ mJ/m}^2$  の場合、毛管長は、 $\kappa^{-1} \sim 3 \text{ mm}$  となる。このことは、もし液滴の大きさ（半径  $R$ ）がこの毛管長よりも十分小さい場合、球の形状を決定する因子は表面張力が支配的になり、重力による影響を極めて小さいものにすることができることを意味する。

図1は、高温下で基板上に形成されているガラス液滴に働く力のうち、気液固3相界面に働く力に関する Young の式を表している。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2)$$

$\gamma_L$ 、 $\gamma_S$ 、 $\gamma_{SL}$  は、液体の表面張力、固体の表面張力、固液間の界面張力であり、 $\theta$  は接触角と呼ばれる。 $R$  がマイクロメートルから数百マイクロメートルのオーダーとなると、重力による影響が大きく低減する。基板に接触している部分以外は、気液自由表面であり、滑らかな表面を保ちながら冷却され、ガラス状態に凍結される。

こうして得られる微小な超半球形状を有するガラスを  $\mu$ -SSG ( $\mu$ -Super-Spherical Glass) と呼んでいる。図2に作製された  $\mu$ -SSG の SEM 像を示す。この特徴的な形状が種々の光学機能を発現する。特に液滴状態を経て得た自

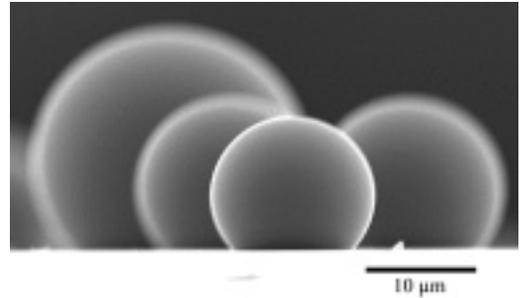


図2 StM法によって作製した  $\mu$ -SSG の SEM 像。

由表面は、機能の飛躍的な向上をもたらしてくれる。以下、 $\mu$ -SSG の示す機能について紹介する。

## 2. マイクロメートルサイズソリッドイマージョンレンズ ( $\mu$ -SIL)

光の回折限界をいかにしてクリアするかについて、さまざまな取り組みがされてきた [3]。最初にあげるソリッドイマージョンレンズ (Solid Immersion Lens) は、その中のひとつのことであり、エバネッセント光を用いることで、光の波長よりも小さいものを光で見ようというものである。固浸レンズと邦訳され、液浸レンズと同じ特性を実現することを目的として提案された。通常、対物レンズにより分解できる大きさは光の回折限界により、

$$r_0 = \frac{0.61 \lambda}{n \cdot \sin \theta} \quad (3)$$

に制限される。 $\lambda$  は対物レンズの下の媒質中を伝わる光の波長、 $n$  はその媒質の屈折率である。もし、対物レンズの下を高い屈折率の媒質で満たせば、 $n \cdot \sin \theta$  ( $= \text{NA}$ : 開口数) を大きくすることができ、分解能を上げることができる。液浸レンズはこのような原理を用いている。1990年、Mansfield と Kino は、液浸部分をガラスに置き換えた固浸レンズを発明した [4]。図3はその固浸レンズの模式図であるが、超半球型の場合、区別できる大きさは通常

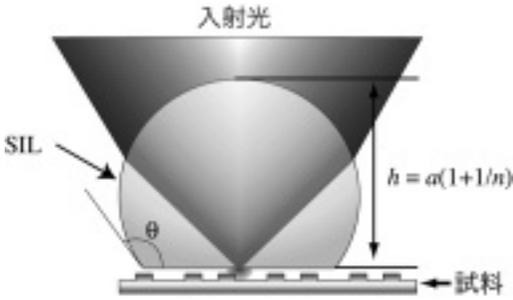


図3 SILによる超解像の原理図.

の対物レンズに比べ  $1/n^2$  となる。屈折率の大きな材料で構成するとさらに有利となる。球面部上方から入射された光は底面平坦部で全反射し、平坦部の反対側に生じるエバネッセント波が超解像を実現する。このエバネッセント波は、超半球内の光と同じ波長を持ち、染み出す長さは波長の  $1/4$  程度であるため、底部と観察面を  $100\text{ nm}$  程度まで近付けておく必要がある。超半球型レンズに要求される加工精度は、少なくとも波長の数分の  $1$  と非常に高く [5]、球面部は限りなく真球に近く、平坦部の位置には厳密にあるべき位置が決められる。

StM法は、ガラス融液の大きな表面張力を利用することで、SILに必要な超半球形状そのものを一度に作製することを可能にする。 $R \ll \kappa^{-1}$  を満たすことによって形状の精度を向上できる。ところでSIL素子として必要な形状因子から幾何学的に以下の関係が満たされなければならない。

$$n = -\frac{1}{\cos \theta} \quad (4)$$

すなわち、屈折率と接触角には満たすべき関係がある。図4に組成、 $20\text{ Na}_2\text{O}-10\text{ CaO}-x\text{ B}_2\text{O}_3-(70-x)\text{ SiO}_2$  [mol%] で表されるガラス液滴がガラス状炭素基板上で液滴を形成するときの接触角  $\theta$  と  $n$  の関係を示す [6]。 $\text{SiO}_2$  成分の一部を  $\text{B}_2\text{O}_3$  に置き換えることで  $\theta$  の値を変化させることができ上式を満足させることが出

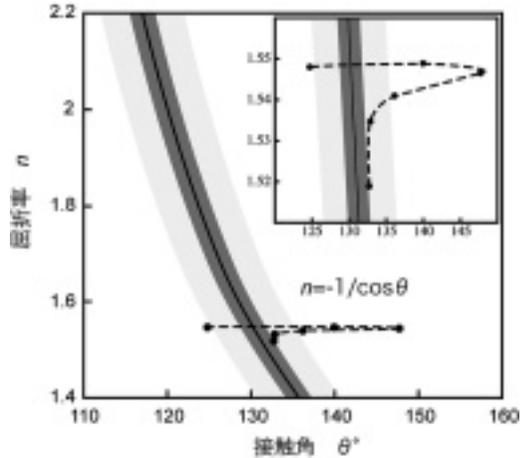


図4 SILにおける接触角と屈折率の関係(式4)と  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ガラスでの実測値.

来る。つまり、組成を最適化することで、接触角も一義的に決定することができ、SILを熱処理するだけで所望の形状に成形することができる。

図5は、直径約  $30\text{ }\mu\text{ m}$  の  $\mu\text{-SSG}$  を使ってLSIチップ表面を観察した様子を示したものである。左図の幅  $1.3\text{ }\mu\text{ m}$  のストライプ構造の上には、約  $20\text{ nm}$  の凹凸の構造があることがAFMの測定から確認されている。この微細な構造が  $\mu\text{-SSG}$  を通して明瞭に映し出されている(右図) [7]。StM法で形成されたガラス素子が  $\mu\text{-SIL}$  素子として機能していることを表している証拠であり、横方向の空間分解能も理論値どおりの値が得られていることが確認されている。当然予想されるように、屈折率の大きなガラスを用いて作製できることが望ましく、ガラスでは屈折率2程度の材料での作製が望ましい。その場合、式(4)を満たすような接触角でなければならない。

### 3. 超半球型微小光共振器 ( $\mu\text{-SSG}$ -Optical cavity)

光がある一定の空間内を打ち消し合うこと無く繰り返し反射しながら存在する光共振器は、高い光子密度(高強度の電界集中)を生じ、反

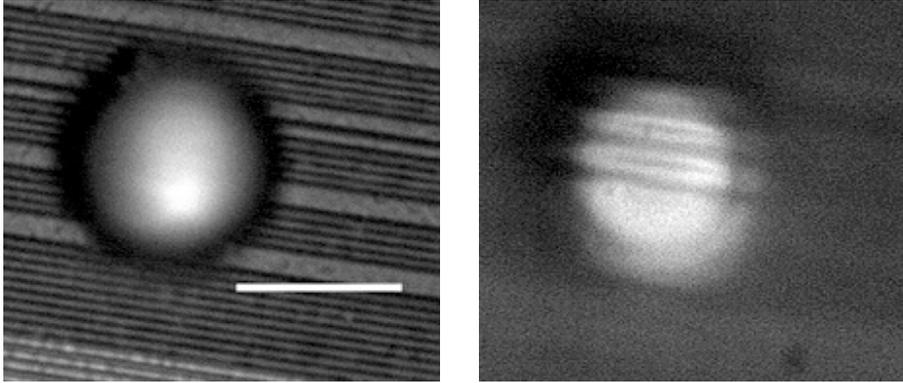


図5  $\mu$ -SiL を用いた LSI チップ表面観察. 約 20 nm の凹凸像が観察される. 白いバーは 20  $\mu$ m.

転分布, 誘導放出, 非線形光学現象など光学的に特異な性質を生み出す素子となる。球面を利用した光共振器は, 屈折率の異なる球形の光学界面内で電磁波の定在波が形成される。その波動関数は波動光学によって定式化され [8], 球の屈折率とサイズ, 周囲の屈折率によってある特定の波長で共振状態をとる (モードを形成する)。このモードのことを「ささやきの回廊モード (Whispering Gallery Mode)」と呼ぶ。完全な球はもちろんだが, StM 法によって成形された超半球ガラスも, 底部の平坦部をのぞいて真球度の高い球面を持つことから, WGM の形成が可能であり, 共振器構造として高い性能 (Q 値) を持ちうる。底部が一部取り除かれていることは, たち得るモードに制限がかかることであるが, 別な見方をすると, 完全な球状となっているものに比べ生成するモードに指向性があるということになる。直感的にわかるように,  $\mu$ -SSG の赤道面に定在する波は, 安定して生成される WGM のひとつであり, これを利用してレーザー発振や誘導ラマン増幅などを発現することが可能となってくる。

$\mu$ -SSG にどのように WGM が生成するか, さらにどのような光物性が発現するかを確認するには, ガラスに発光中心となるイオンを添加すればよい。図 6 は, ソーダ石灰ガラスに発光イオンである希土類金属酸化物  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  をドープし,  $\mu$ -SSG としたガラス素子にレーザー光を

照射して得られた蛍光スペクトルである [9]。レーザービームは  $\mu$ -SSG の赤道面に入射するように実験を行なった。観測されるスペクトルの特徴は, バルクで観測される発光スペクトルの上に鋭いスパイク状の発光線が複数本, 規則正しく生じることである [10]。発光線の鋭さが先鋭であるほど, 光共振器の Q 値が高いことを意味し, 共振器の性能が高い。このスペクトルから,  $\mu$ -SSG が光共振器として機能していることがわかる。図 7 は  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  をドープした  $\mu$ -SSG から観測されたスペクトルの例であり, ブロードな蛍光成分はほとんどなく, スパイク状の発振線だけからなる。これは, この球がレーザー動作しているためで, 発振線の幅は装置の観測限界以下であり, Q 値は少なくとも  $10^4$  以上である。Q 値の高さは, StM 法の特徴である液滴の自由表面から形状が作られるという点にある。ガラス特有の高い表面張力は, 液滴を真球 (真円) に近づけ, その結果得られる  $\mu$ -SSG は理想的な球状光共振器へと近づいていく。

#### 4. 高屈折率ガラスの超半球化 (StM 処理)

これまでに述べたように, ガラス液体の持つ特有の性質を利用することで,  $\mu$ -SSG と呼ばれる滑らかな表面を持ち, 真球度の高い超半球ガラスを作製することが可能である。一方, ガ

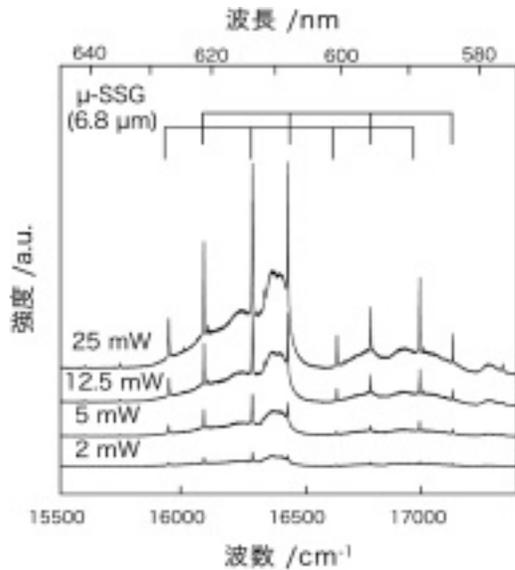


図6  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ で付活した $\mu$ -SSGからの蛍光スペクトル。鋭い線はWGM共振によるもの。

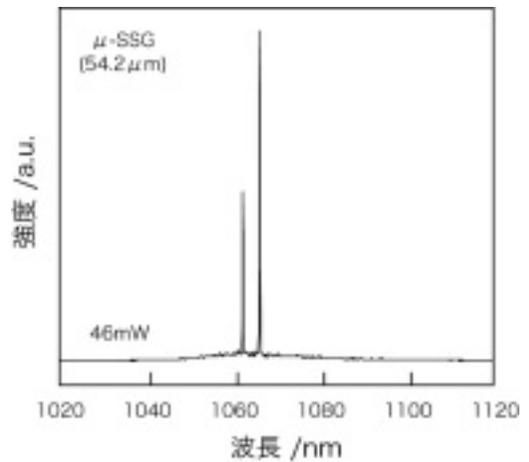


図7  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ で付活した $\mu$ -SSGからの蛍光スペクトル。

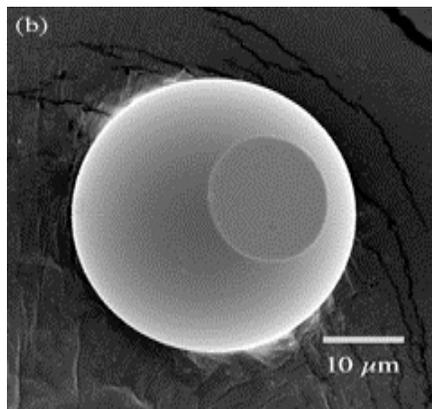
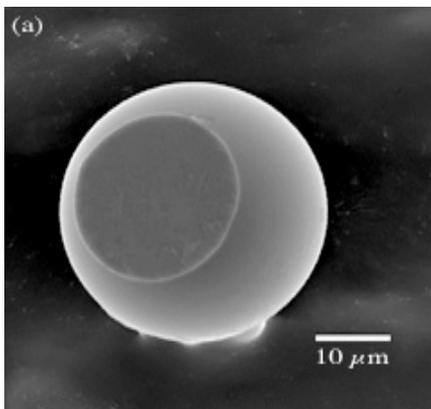


図8 高屈折率ガラスで作製した $\mu$ -SSGのSEM像。

ラスにはさまざまな組成のものが存在し、それらの中から物性値もいろいろな値を自由に選択することが可能である。光物性では、高屈折率を有するガラスが魅力的な物性を示してくれる。しかし、近年の非鉛化は、高屈折率ガラスの熱的安定性を低下させてしまうため、StM法で高屈折率ガラスを成形する場合には、結晶化による失透を回避する熱処理プロセスが必要である。ガラスレンズの成形と同じようにStM法もガラスの過冷却状態を経る成形プロセスで

あるため、ガラスの熱的安定性が問題となる。図8は、屈折率1.72と1.79の非鉛系ガラスから作製した $\mu$ -SSGである[11]。鉛を含まない系であるため、結晶化しやすく、熱処理プロセスに工夫を施すことで形の整った高屈折率 $\mu$ -SSGが作製できる。

## 5. $\mu$ -SSG アレイ

サイズに分布のない $\mu$ -SSGの作製することを考慮し、StM処理を行う前のガラス微小片

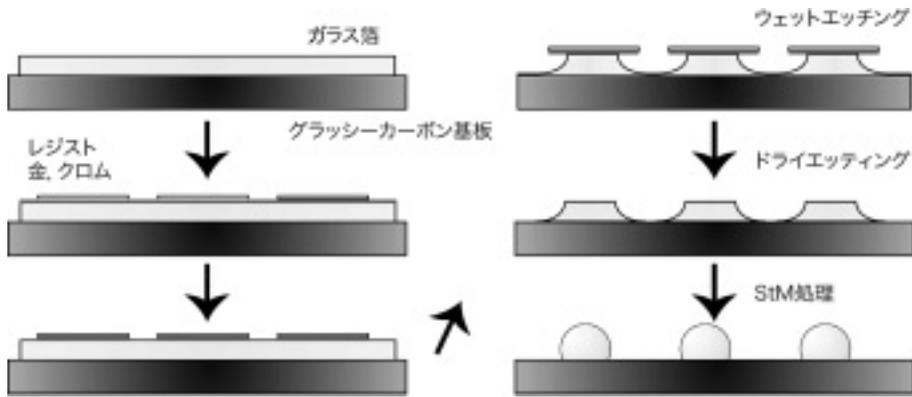


図9  $\mu$ -SSG アレイの作製工程の流れ図.

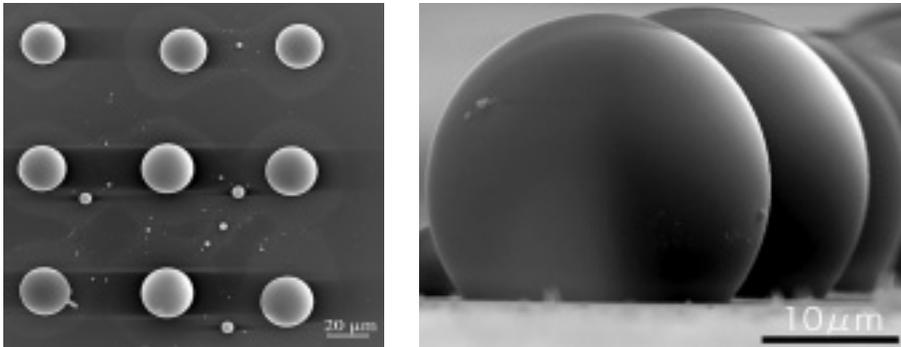


図10 作製した $\mu$ -SSG アレイ. (上) 上部からのSEM像. (下) 横からのSEM像.

のサイズ/位置を制御するため、微細加工技術を利用した方法を紹介する [12]。図9に、アレイ状 $\mu$ -SSGの作製フローを示す。 $\mu$ -SSGアレイの作製に必要な工程は「ガラス箔の作製」、「基板への接着」、「リソグラフィー」、「StM法による超半球化」の4つである。ガラス箔をブローイング法によって作製し、厚み約 $10\mu\text{m}$ のガラス箔を得る。これをガラス液滴と濡れ性の悪いグラッシーカーボン基板に押し付け接着する。続いてリソグラフィの手法を使ってガラス箔をタイル状に加工し、大きさの等しいガラス素片が規則正しく並べられた基板を作製する。この基板をStM法による処理を施すことで、各素片がガラス液滴となって超半球状に変形し、最終的にアレイ状に並んだ $\mu$ -SSG群が得られる。図10に、アレイ状に配列させた $\mu$ -SSGアレイのSEM像を示す。得られた

$\mu$ -SSGは、粒径が $27(\pm 2\mu\text{m})$ と狭い分布として得られ、接触角 $\theta = 133^\circ$ となっている。この接触角は、式(4)を満足するもので、これはすべてSILの機能を有している。形状、配置の高精度の制御には微細加工の精度を向上させることで対応できる。

## 6. おわりに

本稿では、高温のガラス融液のもつ高い表面張力と基板との濡れ性を利用した超半球形状の微小ガラス( $\mu$ -SSG)を作製するStM法と、 $\mu$ -SSGの光機能について紹介した。また、リソグラフィーとの組み合わせによって粒径の均一化と $\mu$ -SSGの配列化へと発展させることが出来ることを示した。StM法は、多数の形状の整った素子をガラス融液の性質を利用することで一度に大量に簡便に作製することができ

る。今後、様々な機能素子の作製を可能にする技術として利用できるものと期待され、研究が続いている。

#### 引用文献

- [1] 例えば, N. P. Bansal and R. H. Doremus: Handbook of Glass Properties, p. 101 (Academic Press, Orlando, 1986).
- [2] ドゥジェンヌ, ロシヤール-ウィアール, ケレ (奥村剛訳): 表面張力の物理学, p. 32 (吉岡書店, 2003年).
- [3] 大津元一, 河田聡, 堀裕和編: ナノ光工学ハンドブック, (朝倉書店, 2002).
- [4] S. M. Mansfield and G. S. Kino: Appl. Phys. Lett. 57, 2615 (1990).
- [5] M. Yoshita, K. Koyama, Y. Hayamizu, M. Baba and H. Akiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 41, L 858 (2002).
- [6] T. Kishi, S. Shibata and T. Yano, J. Non-Cryst. Solids, 354, 1756 (2008).
- [7] T. Yano, T. Kishi and S. Shibata, Appl. Phys. B, 83, 67 (2006).
- [8] G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908), P. Debye, Ann. Phys. 30, (1913).
- [9] T. Kishi, S. Shibata and T. Yano, Proc. XX International Congress on Glass, O-14-022, (2004).
- [10] S. C. Hill: Optical Effects Associated with Small Particles, eds. P. W. Barber and R. K. Chang, (World Scientific, Singapore, 1988).
- [11] T. Kishi, S. Shibata and T. Yano, J. Non-Cryst. Solids, 354, 558 (2008).
- [12] T. Kishi, S. Shibata and T. Yano, Proc. SPIE, 6126, 253 (2006).