論文

ホットエンボス成型による石英ガラス型を用いた
ホウケイ酸ガラスのマイクロ成型

尹 成圓* 高橋 正春* 長谷川 公平** 前田 龍太郎*

Micro Embossing of Borosilicate Glass Using Quartz Mold Prepared by Hot Embossing

Sung-Won YOUN*, Masaharu TAKAHASHI*, Kouhei HASEGAWA** and Ryutaro MAEDA*

(Received on May 2, 2008)

Recently, there have been increasing demands for high-throughput, high-resolution and cost-effective fabrication techniques for glass owing to its excellent optical properties (e.g., high refractive index and low UV absorption level) and chemical/thermal stability, which are essential for high-performance optical, biological, and chemical micro-electro-mechanical system (MEMS) applications. Glass hot-embossing techniques are expected to meet the requirements mentioned above and thus are being actively studied. The motivation of this work is the notion that replicated quartz glass may be applied not only to the fabrication of MEMS devices but also to mold replication processes as molds. Although a quartz mold is generally used for the UV-imprint process, it can also be applied to glass embossing with the aid of adequate mold release treatment. In this study, quartz molds were prepared by hot embossing with carbon molds, and applied to the hot embossing of borosilicate. First, two types of glassy carbon (GC) master were prepared by dicing and Q-switched Nd:YVO4 laser machining to produce quartz molds by hot embossing. Then, quartz molds were replicated from the GC masters by hot embossing, and their surfaces were sputtered with molybdenum. Finally, micro-hot-embossed test structures were developed in borosilicate with high fidelity. The examined method showed great potential for fabricating quartz molds efficiently and at a very low cost.

Key words : quartz mold, glassy carbon, borosilicate, glass embossing, mold replication.

1. 緒 言

最近、各種バイオ・光学・化学 MEMS デバイスの軽薄短小化と高性能化に伴い、ガラスのナノ・マイクロ加工の必要性が高まっている。また、石英ガラスは光インプリント用型（スタンパー）素材としても利用されるなど、ガラスの用途は広い。従来のガラス加工はレジストパターニングやドライエッチングなど半導体製造技術により工程数が多く、コスト高であり、多くの研究者が新しい安価で容易な製造手法を検討している^{1)~3)}。

産業技術総合研究所ではこれまでに、ガラス成型の量産化、低廉価を目指した一つの製造手法として、非晶質カーボン (Glassy Carbon, GC) に集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 加工を行った型を用いた熱転写成型 (ホットエンボス成型) を取り挙げ^{4)~7)}、ホウケイ酸ガラスのホットエンボス成型⁸⁾や石英ガラスのホットエンボス成型⁹⁾を実施した。また、FIB 加工の問題点である大面積 (現、最大加工領域 $514\mu\text{m} \times 514\mu\text{m}$) の型加工対策として、研削加工による GC 型加工を試み、その型を用いてホウケイ酸ガラス¹⁰⁾や石英ガラス¹¹⁾の微細形状の転写性についても調

べた¹²⁾。また、レーザー加工により流路パターンを作製した GC 型による、低蛍光ガラスの流路モデルの製作も試みた¹³⁾。

GC 素材は耐熱性、熱膨張、加工精度、離型性など様々な側面で、ガラスのナノ・マイクロ成型用型素材として最適な素材であるが、その材料費が高いのが一つの短所である。

そこで、発想の転換として、成型したい形状を型加工し、ホットエンボス成型法により形状転写することによって石英型を製作する研究を行った。この手方のメリットは、ガラス成型用型として GC の代わりに石英を使うことによる型素材費用の低減だけではなく、凸型を簡単に作れることである。一般的に、流路成型用型などはガラス基板に溝 (凹) を形成するため、溝に対向する形状 (凸) を残してほとんどの面を加工しなければならず、型製作に時間を要する。また、配線に幅広く利用されているデュアルダマシン構造成型用型のように、段差がある凸型の製作はさらに難しく、型加工費用も高価になる。

石英型は光インプリント用型素材として利用されるのが一般的であったが、本研究では、ホットエンボス成型技術によって製造した石英ガラスをホットエンボス成型用型として用いてホウケイ酸ガラスの成型を試みた。石英ガラスのホットエンボス成型には、研削加工と Q スイッチ Nd:YVO4 レーザー加工によって製作した 2 種類の GC 型を用いた。ホットエンボス成型の際に生じるガラスとガラス

* 独立行政法人 産業技術総合研究所 〒305-8564 つくば市並木 1-2-1
National Institute of AIST, 1-2-1 Namiki, Tsukuba 305-8564, Japan.

** 伊藤精工(株) 〒601-8203 京都市南区久世築山町 378-6
Itoh Seiko Co. Ltd., 378-6 Kuzetsukiyama-cho, Minami-ku, Kyoto 601-8203,
Japan.

の張り付きを防止するに相応しいスパッタ金属を検討した上、石英とホウケイ酸ガラスの完全充填に必要な各成型条件 (加熱温度、加圧力、加圧保持時間など) を調べた。その結果について報告する。

2. 実験装置および方法

ガラス材料の熱転写成型用の型材料は、ガラス成型温度 (ホウケイ酸ガラスの場合には 650°C 程度、石英ガラスの場合には 1300°C 以上) に耐えられることが必要条件となる。また、熱転写成型では加熱、冷却を行うので、型とガラスの熱膨張係数の差が少ないことが重要である。その理由は、冷却の際に型ならびにガラスが収縮すると、熱収縮の差による寸法の誤差あるいはガラスの破損または型の破損が起こる恐れがあるからである。そして、型として繰り返し使用するため、型離れが良いこと等が型材質の選択条件として挙げられる。そこで、石英成型のための型材料については東海カーボン製の非晶質カーボン (GC-20SS) を選択した。非晶質カーボンはカタログ値としては 2000°C まで耐えられるとされているが、大気中で加熱すると表面の劣化を招く。しかし、雰囲気制御 (真空中: 0.07Pa) により 1400°C まで耐えられることを確認しており、また、ガラスとの離型性も良いなど、高融点ガラスの成型用型としての必要条件を満たしている¹²⁾。100mm×100mm、厚さ 3.0mm の板よりダイシングソー (ディスコ DAD522) にて 15mm×15mm と 30mm×30mm に切り出したものを用いた。GC にマイクロパターンを形成させるために、ダイシング加工と Q スイッチ Nd:YVO4 レーザー (日本 DMG 社, Lasertec40S) 加工を行った。また、石英ガラスは旭テクノグラスの合成石英 PXST を、ホウケイ酸ガラスについては旭テクノグラスの #7740 を用いた。Table 1 に各種実験に用いた材料の特性を示す。

本実験に使用したホットエンボス成型装置の全景写真を Fig.1a) に示す。強制離型のために、サンプルと型はそれぞれ、下部 (Fig.1b)) プレスヘッドと上部プレスヘッド (Fig.1c)) に固定した。加熱チャンバー内部に型および成型ガラスを設置し、GC 型の大気中加熱による損傷を防ぐため、ならびに転写性を考慮して、型内部の空気が残らないように、真空 (真空度 0.07Pa) にて加熱 (最高 1400°C まで) 加圧 (最大荷重 1000kgf) および保持時間を任意に設定してエンボス実験を行った。加熱に要する時間は、ホウケイ

Table 1 Thermal and mechanical properties of glassy carbon, quartz glass and Pyrex glass

	Glassy carbon	Quartz glass	Pyrex glass
Operating temp. limit $^{\circ}\text{C}$	2000	1070	500
Apparent specific gravity ρ	1.47-1.50	2.2-3.6	2.23
Strain point $^{\circ}\text{C}$	-	1070	510
Annealing point $^{\circ}\text{C}$	-	1150	560
Softening point $^{\circ}\text{C}$	-	1650	821
Bending strength kg/cm^2	10-12	3.7-6	4-7
Young's modulus GPa	40.66	125.9	106.9
Thermal expansion	$2.0-2.2 \times 10^{-6}$	5.4×10^{-7}	3.25×10^{-6}
Thermal conductivity W/mk	8.36-9.19	1.35	1.15

a) hot embossing system

b) lower press-head c) upper press-head

Fig.1 Photos of hot-embossing system used in this study

酸ガラスの成型では室温から 650°C まで昇温する場合 2 分程度であった。GC 型の表面形状とホットエンボス成型後のガラス転写形状 (張り出し高さ) の測定のために、光干渉式 3 次元表面形状測定装置 (Zygo: New View 5000) を用いて非接触計測評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 非晶質カーボンマスターの試作

GC マスターの加工には、大面積加工に適する方法である研削加工と Q スイッチ Nd:YVO4 レーザー加工を選択した。まず、研削砥石の先端を V 字カットした形状のものを用い、研削加工により四角錐形状 (底面の一辺が $400\mu\text{m}$ 、高さが $200\mu\text{m}$) の型を製作した後、アニーリングした。得られた GC マスター型を Fig.2 に示す。続いて、Q スイッチレーザー加工技術を用いて、幅 $300\mu\text{m}$ 、深さ $65\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン (長さ 2.7mm) を持つ GC マスター型を製作した。

3.2 ホットエンボス成型による石英型の製作

まず始めに、ホウケイ酸ガラスの成型用型として用いる石英ガラスのホットエンボス成型を行った。ホットエンボス成型では、加熱温度、加圧力ならびに保持時間により成

Fig.2 SEM image of GC surfaces machined by dicing: array of pyramids with height of 200 μm , bottom width of 400 μm and side wall angle of 45°

Fig.3 a) A SEM image of quartz glass surface embossed under the embossing temperature of 1340°C , the applied pressure of 0.22 MPa and embossing time of 200 s b) A high magnification SEM image of a)

型形状が異なる。この三つのパラメータの関係は型パターンの寸法や形状さらにアスペクト比などにより複雑に関係するものと思われる。これまでの成型条件¹¹⁾を基に、Fig.2の型(幅400 μm , 高さ200 μm)を用いて、加熱温度(1,340 $^\circ\text{C}$)ならびに加圧力を一定(0.22MPa)にし、加圧保持時間を200sにて石英ガラスの形状転写を行った。石英ガラス表面に転写した形状のSEM写真をFig.3に示す。

3.3 ホウケイ酸ガラス成型

次に、Fig.3の石英ガラスを型として用いて、ホウケイ酸ガラスの転写成型を実施した。ホウケイ酸ガラスのエンボス成型に必要な温度は約650 $^\circ\text{C}$ で、ホウケイ酸ガラスの接合に必要な温度(550 $^\circ\text{C}$ 以上)¹⁴⁾より高いので、石英ガラスとホウケイ酸ガラスの接合を防ぐための離型処理が必要になる。そこで、スパッタ金属膜を離型層として検討した。酸化しやすいTiなどは、ガラスの成分としても良く含まれていることから、融点は1660 $^\circ\text{C}$ と比較的高いものの、離型性は非常に悪いので排除した。

Fig.4には、表面に金(約100nm膜厚)をスパッタした石英ガラスを用いて行ったエンボス成型結果を示す。金は化学的に非常に安定的であるため酸化はしない。金は SiO_2 との密着性が非常に悪いので、石英とホウケイ酸ガラスの接合現象を防ぐには有効だった。しかし、1回のエンボス成型で石英ガラス表面より部分剥離をするため、型の連続使用に向かなかった。

反面、モリブデンは剥離すること無く、繰り返し使用に耐えた。Fig.5に表面にモリブデン(約100nm膜厚)をスパッタした石英ガラスを用いて行ったエンボス成型結果を示す。モリブデンは金よりは酸化しやすいが、腐食化学物に対して比較的安定であり、高融点(金の融点: 1064.58 $^\circ\text{C}$, Moの融点: 2617 $^\circ\text{C}$)と優れた耐久性(強度と硬度など)を持つので、繰り返しエンボス成型実験に適している。どの程度の繰り返しエンボス成型実験に耐えられるか判断するには追加実験が必要であるが、モリブデン膜の離型層としての有効性は確認したので、以降、成型実験にはモリブデン膜を処理した石英ガラスを型に用いた。加熱温度650 $^\circ\text{C}$ および加圧力一定(0.22MPa)で、加圧保持時間を変えた場合の形状比較を行った[Fig.5a-c)]。ガラスの変形は、型形状により異なり、くさび状の型の場合は、ガラスへ食い込むように成型をするため、初期段階ではガラスとの抵抗が少なく、また、型が食い込んだ分ガラスが盛り上がり型型の

Fig.4 SEM image of borosilicate glass surface embossed using the Au-coated quartz mold under the embossing temperature of 650 $^\circ\text{C}$ and the applied pressure of 0.22 MPa and embossing time of 300s (Prior to embossing, the surface of quartz mold was coated with Au)

隙間に充填される。その結果、保持時間の増加に伴いa)の600sでの成型で大まかな充填が進んでいることが観察される。しかし、その以降から最終形状に至るまでには成型の進行が遅く、c)の1200sでの成型で完全充填ができた。ピラミッド形状ではガラスの張り出しが増加するに従って斜めの面でガラスの張り出し抵抗を大きく受けるからだと考えられる。

Fig.6a)には、Qスイッチレーザー加工によって製作したGCマスター (300 μ mのライン&スペース) を用いてホットエンボス成型を行い、石英に転写成型した結果を示す。ホットエンボス成型条件は、加熱温度1300 $^{\circ}$ C、加圧力0.22MPa、加圧保持時間は700sであった。製作した石英型を用いてホットエンボス成型を行い、ホウケイ酸ガラスに転写成型した結果のSEM写真をFig.6b)に示す。成型の加圧力は0.22MPa、加圧保持時間は600s、成型温度は650 $^{\circ}$ Cであった。

Fig.6のサンプルを用い、転写精度の定量評価のため光干涉式3次元表面形状測定を行った。その結果をFig.7に示す。石英パターン (モリブデンスパッタ後) の高さと同転写されたホウケイ酸ガラスパターンの深さはそれぞれ65.84 μ mと65.66 μ mであり、その寸法誤差は0.45%であった。

a) embossing time of 600 s

b) embossing time of 900 s

c) embossing time of 1200 s

Fig.5 SEM images of borosilicate glass surfaces embossed using the Mo-coated quartz mold under the embossing temperature of 650 $^{\circ}$ C and the applied pressure of 0.22 MPa and different embossing time

a) Quartz mold prepared by hot-embossing using the laser-machined GC mold (1300 $^{\circ}$ C, 0.22 MPa and 700s)

b) Replicated borosilicate by hot-embossing using the Mo-coated quartz mold (650 $^{\circ}$ C, 0.22 MPa and 600s)

Fig.6 SEM image of a) quartz mold and b) replicated borosilicate surfaces

4. 結 論

研削とレーザーにより微細加工したGC型を用い、石英ガラスのホットエンボス成型後、ホウケイ酸ガラス用のホットエンボス成型型として用い、ガラス型によるガラスの成型を試みた結果、以下の結論が得られた。

1) ホットエンボス成型の際に生じるガラスとガラスの張り付きを防止するに相応しいスパッタ金属を検討した。金は石英とホウケイ酸ガラスの接合現象を防ぐには有効であったが、SiO₂との密着性が非常に悪く、1回のエンボス成型で石英ガラス表面より部分剥離した。一方、モリブデンは金よりは酸化しやすいが、腐食化学物に対して比較的安定であり、高融点と優れた耐久性を持つので、繰り返しエンボス成型実験に適していた。

2) 型の破損が起こらず、形状転写の良い最適条件 (温度、保持時間および加圧力) を求めた。広い面積、ならびに深い形状の張り出しには、大量のガラスの流動が必要となる。そのため、型への張り出しには保持時間を長くする必要がある。

a) Quartz mold prepared by hot-embossing using the laser-machined GC mold (1300°C, 0.22 MPa and 700s)

b) Replicated borosilicate by hot-embossing using the Mo-coated quartz mold (650°C, 0.22 MPa and 600s)

Fig.7 3D images and surface profiles of a) quartz mold and b) replicated borosilicate surfaces measured using optical interferometer

3) 高温域での加熱温度制御は難しいが、石英ガラスの成型は十分可能であり、さらに、石英ガラス型はホウケイ酸ガラスの成型に十分対応可能である。今後、本方法の流路パターン成型での応用展開が期待される。

謝 辞

研究を進めるにあたり、ホットエンボス成型実験に御協力いただいた(独)産業技術総合研究所の奥山千枝子氏、スパッタ処理による離型剤膜作製をしていただいたクリタ分析センター(株)の野口俊彦氏、金属とガラスとの密着性についての貴重な助言を下された(独)産業技術総合研究所の高木秀樹先生に謝意を示す。

参 考 文 献

- 1) Wensink, H., Berenschot, J.W., Jansen, H. V. & Elwenspoek, M. C. : MEMS2000, Miyazaki, (2000), 769-774.
- 2) Nakai, A., Matsumoto, K. & Shimoyama, I. : MEMS2002, Las Vegas, (2002), 524-527.
- 3) Hirai, Y., Fujiwara, M., Okuno, T., Tanaka, Y., Endo, M., Irie, S., Nakagawa, K. & Sasago, M. : J. Vac. Sci. & Technol. B, **19** (2001), 2811-2815.
- 4) 高橋正春・村越庸一・前田龍太郎・杉本公一 : 54 回塑加連講論, (2003), 131-132.
- 5) Youn, S.W., Takahashi, M., Goto, H. & Maeda, R. : Microelectron. Eng., **83** (2006), 2482-2492.
- 6) Youn, S.W., Takahashi, M., Goto, H. & Maeda, R. : J. Micromech. Microeng., **16** (2006), 2576-2584.
- 7) Youn, S.W., Takahashi, M., Goto, H., Kobayashi, T. & Maeda, R. : ibid., **16** (2006), 1277-1284.
- 8) 高橋正春・村越庸一・前田龍太郎・杉本公一 : 平 16 塑加春講論, (2004), 375-376.
- 9) 高橋正春・前田龍太郎・杉本公一 : 塑性と加工, **47**-549 (2006), 958-962.
- 10) 高橋正春・前田龍太郎・長谷川公平 : 平 17 塑加春講論, (2005), 195-196.
- 11) 高橋正春・長谷川公平・前田龍太郎 : 56 回塑加連合講論, (2005), 585-586.
- 12) 高橋正春・前田龍太郎 : 塑性と加工, **47**-549 (2006), 963-967.
- 13) 高橋正春・佐々木智憲・楊振・前田龍太郎 : 同上, **48**-557 (2007), 566-570.
- 14) Mao, P. & Han, J. : Lab Chip, **5** (2005), 837-844.