

平成 28 年 6 月 14 日



北海道大学

国立大学法人 北見工業大学

国立大学法人 北海道大学

## ガラス表面へのナノ構造形成に成功

～SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を目的とする場所に選択的に積み上げる手法を構築～

### 研究成果の概要

国立大学法人 北見工業大学（学長 高橋信夫）の酒井大輔助教と国立大学法人 北海道大学（総長 山口佳三）電子科学研究所の西井準治教授らは、AGC 旭硝子との共同研究によって、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）ナノ粒子<sup>(1)</sup>をガラス表面の目的とする場所に選択的に積み上げることで、ナノ構造<sup>(2)</sup>を形成することに成功しました。

ガラス表面にナノ構造を形成する技術は、その高い機能性・信頼性からエネルギーや情報等、光が用いられる多くの分野から強く求められています。これまで、手のひらサイズの小さなガラスの微細加工には、「シリコン微細加工法<sup>(3)</sup>」が使われてきましたが、高コストで大面積化にも限界がありました。本共同研究グループは、北海道大学で開発した「電圧印加ナノインプリント法」と、北見工業大学で開発した「コロナ放電堆積法」を組み合わせることによって、ガラス表面の目的とする領域のみに SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を選択的に堆積できることを発見しました。また、両者は旭硝子との共同研究によってそのメカニズムを解明しました。

ナノインプリント法は、モールドと呼ばれる微細な凹凸パターンを形成した型を、主に樹脂の表面に押しつけ、凹凸パターンを転写するために使われます。北大の研究グループは、電気を通すモールドをガラス表面に接触させて電圧をかけることで、ガラスに含まれるアルカリ金属イオンをモールド表面の凸パターンに応じてガラス内部へ移動させるという「電圧印加ナノインプリント法」を開発しました。これによって、ガラス表面にアルカリ金属イオンが存在する場所と、存在しない場所からなるパターンを形成することができます。

コロナ放電は、先端が尖った電極に高電圧をかけることで発生し、空気中の微粒子を取り除く空気清浄機などに使われています。北見工大の研究グループは、シリコンの一種である環状シロキサン<sup>(4)</sup>の蒸気が含まれる雰囲気内で、高電圧をかけた針電極の先端にコ

コロナ放電を発生させました。これによって、環状シロキサンが分解してプラスに帯電した SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子となり、対向する電極側に堆積して SiO<sub>2</sub> フィルムが形成されるという「コロナ放電堆積法」を開発しました。多くの化学気相堆積法（CVD）によるフィルム作製法には、真空・ガス装置が必要とされてきましたが、コロナ放電堆積法では大気圧で SiO<sub>2</sub> フィルムを成膜することができます。

次に、上記の 2 つのプロセスを連続して行いました。電圧印加ナノインプリント後のガラスへのコロナ放電堆積によって、環状シロキサンが分解することで生成したプラスに帯電した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子が、ガラス表面のアルカリ金属イオンが存在する領域のみに、選択的に堆積することを世界で初めて発見しました。この現象には、ガラスのアルカリイオン伝導<sup>(5)</sup>が深く関わっていることがわかりました。つまり、ガラス中に含まれるナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)が、コロナ放電中に正極側の表面からガラス内部（負極側）へ移動し、そこをめぐって正に帯電した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子が飛来して堆積していきます。

このような、目的とする場所にのみ薄膜を成長させる技術は世界で初めてであり、これによって作製できる表面にナノ構造を形成したガラスは、耐熱性に優れたホログラムメモリや太陽電池の効率向上に役立つ反射防止板などへの応用が期待されます。

本成果は、英国ネイチャー出版の総合科学オープンアクセスジャーナル「Scientific Reports」に 6 月 13 日付（英国時間）で掲載されました。

## 発表論文の概要

タイトル：Selective Deposition of SiO<sub>2</sub> on Ion Conductive Area of Soda-lime Glass Surface（ソーダライムガラス表面のイオン伝導領域への SiO<sub>2</sub> の選択堆積）

著者名：酒井大輔<sup>1</sup>、原田建治<sup>2</sup>、原悠一郎<sup>2</sup>、池田弘<sup>3</sup>、船津志郎<sup>4</sup>、裏地啓一郎<sup>4</sup>、鈴木俊夫<sup>4</sup>、山本雄一<sup>4</sup>、山本清<sup>4</sup>、生田目直季<sup>5</sup>、川口慶雅<sup>5</sup>、海住英生<sup>5</sup>、西井準治<sup>5</sup>

所属：1 北見工業大学 電気電子工学科、2 北見工業大学 情報システム工学科、3 九州大学 産学連携センター、4 AGC 旭硝子 先端技術研究所、5 北海道大学 電子科学研究所

公開雑誌：Scientific Reports（ネイチャー・パブリッシング・グループ）

公開日：英国時間 2016 年 6 月 13 日（月）

## 補足説明

(1) SiO<sub>2</sub> ナノ粒子：SiO<sub>2</sub> はガラスの主成分。ナノはミリの 1,000,000 分の 1 であり、非常に細かい粒となる。

(2) ナノ構造：ナノサイズの凹凸構造。目に見える光の波長に近いサイズとなるため、無反射や光閉じ込め等、特殊な効果が得られる。

(3) シリコン微細加工法：フォトリソグラフィと呼ばれるナノ加工法。高価な真空装置や腐

食性ガスを用いる。手のひらサイズ以下の加工に向いている。

(4) 環状シロキサン：シリコーンの一種。固体状から液体状まで存在しており、身の回りではシーリング材やテープの粘着部、化粧品等に使われている。

(5) イオン伝導：金属のような導体は、一般的に電子が伝導することで電流が流れる。しかし、ソーダライムガラスのような絶縁体は、内部で移動しやすいアルカリ金属イオンが存在すると、イオンが電流の伝導キャリアになり得る。

## 研究背景

透明性、物理的・化学的安定性に優れたガラスは、家や自動車の窓から、情報化社会の必需品となったスマートフォン、テレビ、カメラなどに利用されています。近年では、ガラス表面にナノ構造を形成することで、優れた光機能が得られることがわかり、エネルギーや情報など、多くの分野から注目を集めています。硬度、耐熱性、耐薬品性に優れたガラスをナノ加工することは容易ではなく、特に産業応用に向けた大規模なナノ加工法は未開拓で、一部の高価な光学素子への応用に留まっているのが現状です。

本共同研究グループでは、地球上で最も普及している安価なソーダライムガラスへのナノ加工法の確立を目指して研究に取り組んできました。一般に、電気を通さない絶縁体として知られているガラスですが、内部にアルカリ金属イオンが存在すると、イオン伝導を示します。これをヒントに、「電圧印加インプリント法」と「コロナ放電堆積法」を併用したガラス表面へのナノ構造形成法を発見しました。

## 研究手法

図 1(a)に示す様に、既存のナノインプリント装置を改造し、モールドに電圧を印加できるようにしました。この装置を用いてモールドをガラスに押しつけ、450°Cで+200 Vの電圧をかけ、ソーダライムガラスにパターンをインプリントしました。使用したモールドは、図 2 に示した 2 種類です。

- ・モールド A：マイクロサイズのパターン（周期 6  $\mu\text{m}$  の 1 次元格子構造）
- ・モールド B：ナノサイズのパターン（周期 500 nm の 2 次元格子構造）

その後、図 1(b)に示す装置を用いて、環状シロキサンが気体になる 200°C に加熱しながら針電極に+6 kV の電圧をかけ、コロナ放電堆積処理を行いました。一連のプロセスの途中でガラス表面や内部でどのような変化が起こっているのかを知るために、表面形状やガラス内部の組成を調べました。

## 研究成果

それぞれのモールドを用いてソーダライムガラスを電圧印加インプリントした結果、ガラス表面には図 2(c)、(d)に示すような表面構造が形成されました。これらにコロナ放電堆積を 60 分間行くと、図 2(e)、(f)に示すように、ガラス上の構造はマイクロ、ナノどちらも周期を変えずに高さを増幅することができました。ガラス表面の構造高さを増幅した堆積物を分析したところ、主成分は  $\text{SiO}_2$  であることがわかりました。これにより、環状シロキサン蒸気がコロナプラズマにより分解され、 $\text{SiO}_2$  として選択的に堆積されたことが判明しました。

選択的に堆積が起こるメカニズムを調べるため注意深く観察したところ、 $\text{SiO}_2$  は電圧印加インプリント時にモールドが接触した領域を避け、それ以外の領域にのみ堆積していることがわかりました。電圧印加インプリントしたガラスの断面を観察したところ、モー

ルドが接触して電圧がかかった部分がわずかに凹んでいたことに加え、その領域にあった  $\text{Na}^+$  が部分的に無くなっていました。ソーダライムガラスに高電圧をかけると  $\text{Na}^+$  が動くことによるイオン伝導が起こり、弱い電流が流れます。しかしながら、このイオン伝導を担う  $\text{Na}^+$  が存在しなければ、伝導度が5桁以上も激減し、ほとんど電流が流れなくなります。このことから、電圧印可インプリントしたガラス表面には、 $\text{Na}^+$  の有無により電流の流れやすい部分と流れにくい部分が形成されていたことがわかります。したがって、選択的な堆積メカニズムは図 1(b) のように解釈されます。コロナプラズマにより分解・帯電した  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子は、ガラス表面のイオン導伝性の高い領域、すなわち  $\text{Na}^+$  が残っている領域をめぐって堆積し、ガラス上にナノ構造が形成されます。

## 今後の展望

本共同研究グループが発表した微細構造形成法を用いれば、従来に比べ低い温度の大気圧下で、汎用性の高いソーダライムガラスにナノ構造を形成することが可能です。さらなるプロセスの最適化によって、生産性を大きく高められるポテンシャルを秘めています。世界中で必要とされる太陽電池の効率向上に向けた反射防止構造や、次世代光記録方式として期待されるホログラムメモリなどへの応用が期待されます。

## 謝辞

本研究成果の一部は、文部科学省の「物質・デバイス領域共同研究拠点」ナノシステム科学領域の共同研究として実施されました。

## お問い合わせ先:

国立大学法人 北見工業大学  
電気電子工学科  
助教 酒井 大輔  
E-mail : d\_sakai@mail.kitami-it.ac.jp

国立大学法人 北海道大学電子科学研究所  
附属グリーンナノテクノロジー研究センター 光電子ナノ材料研究分野  
教授 西井 準治  
E-mail : nishii@es.hokudai.ac.jp

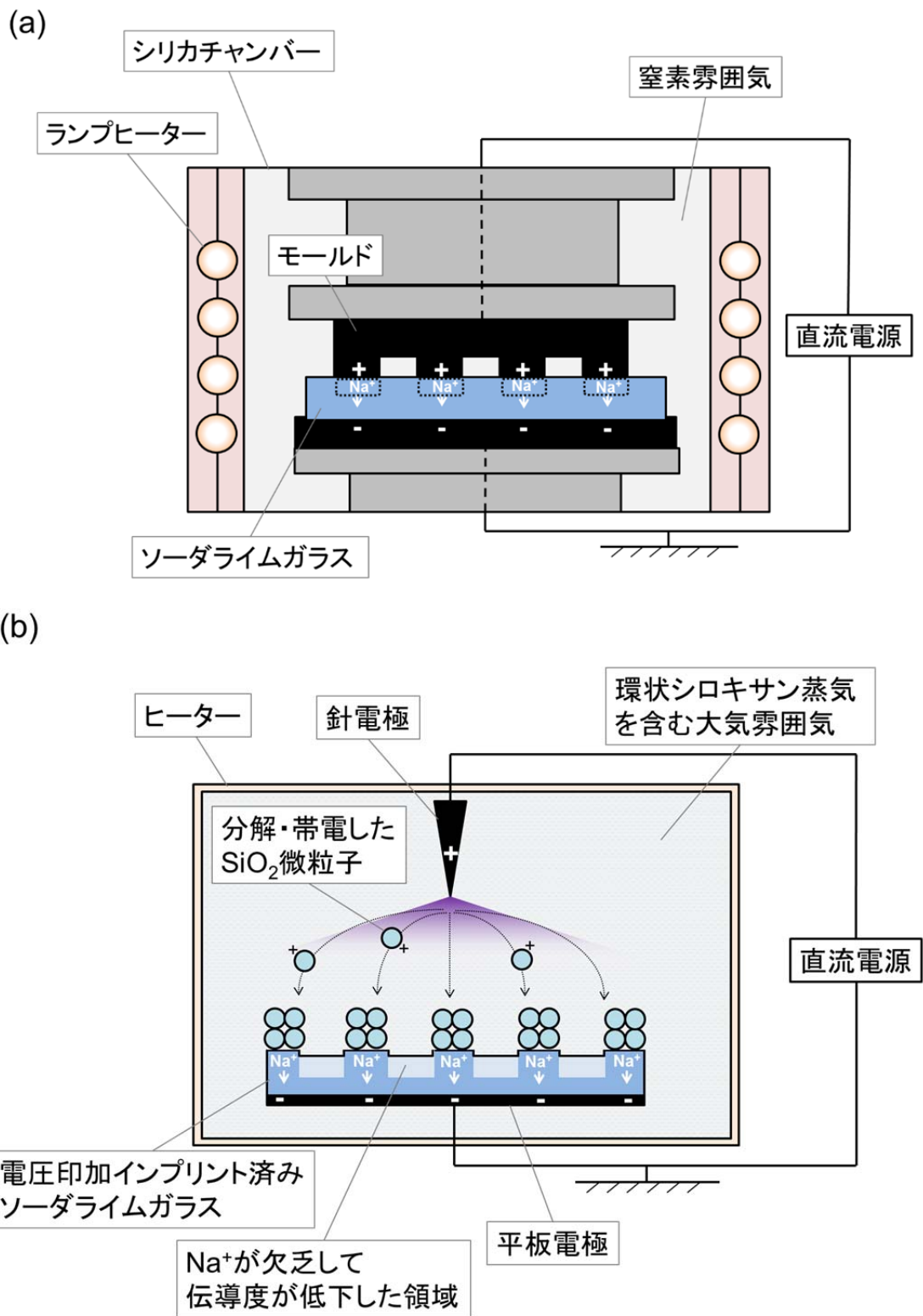


図 1: 実験プロセスの概要 (a)電圧印加インプリント処理、(b) コロナ放電堆積処理

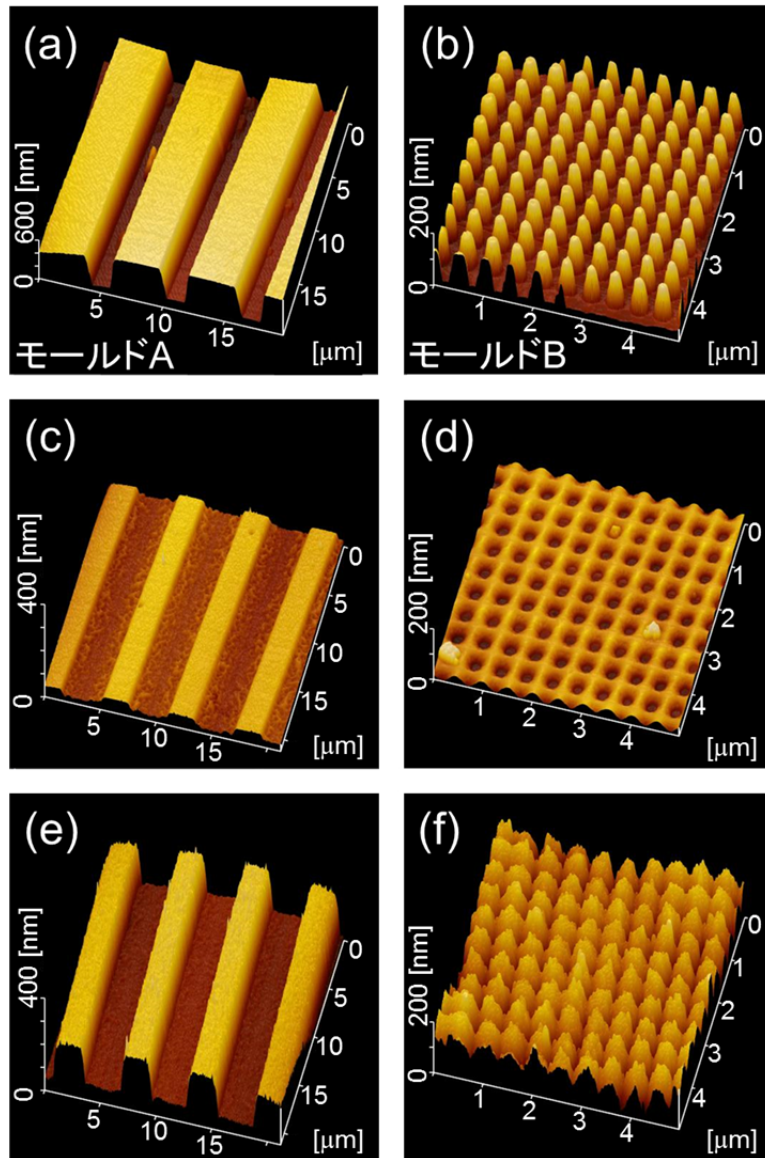


図 2: 原子間力顕微鏡により観察した表面形状

- (a) モールド A : マイクロサイズのパターン (周期  $6 \mu\text{m}$  の 1 次元格子構造)
- (b) モールド B : ナノサイズのパターン (周期  $500 \text{ nm}$  の 2 次元格子構造)
- (c) モールド A により電圧印加インプリントしたガラス表面
- (d) モールド B により電圧印加インプリントしたガラス表面
- (e) (c) をコロナ放電堆積したガラス表面
- (f) (d) をコロナ放電堆積したガラス表面