

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13297

研究課題名(和文) 電圧印加ナノインプリントを用いたガラス表面組成パターンニングと機能性付与

研究課題名(英文) Composition patterning and functionalization on glass surface using electrical nanoimprint

研究代表者

西井 準治 (Nishii, Junji)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：アルミノシリケートガラス表面への電圧印加インプリントと湿式エッチングによって、特異な形状が形成される現象を発見し、その形成メカニズムを解明した。電圧印加インプリント後のガラス表面には、高さ55 nmの凹凸構造が形成された。この試料を30分間エッチングすると、突起先端が選択的にエッチングされ、モールド形状とは異なる構造に変化した。特異構造は、Naの欠乏による体積収縮あるいは残留応力などに起因した化学的耐久性の変化が関係していると推察された。本成果は、OPTICAL MATERIALS EXPRESS (doi.org/10.1364/OME.7.001438)に掲載された。

研究成果の概要(英文)：One-dimensional structure of 700-nm period were imprinted on a sodaaluminosilicate glass using a platinum-coated silica mold with application of DC voltage. The migration of network modifier cations below the anode side surface to the cathode side is a necessary condition for grating formation. Glass surfaces were chemically etched using a 55% KOH solution at 70 degC. The top area of the NAS grating ridge, where the non-contacted area of the mold is located, was etched preferentially. Finally, the reverse concavo-convex grating appeared by etching. Localized stress corrosion in the grating ridge is expected to be an origin of the anisotropic etching and the grating pattern formation. This study was published in OPTICAL MATERIALS EXPRESS (doi.org/10.1364/OME.7.001438).

研究分野：無機材料物性

キーワード：ナノインプリント 微細周期構造 コロナ放電 ガラス アルカリイオン

1. 研究開始当初の背景

有機 EL や LED の高効率光取り出し、光電変換効率の向上などを目的として、光の波長レベル以下の微細な周期構造の利用が注目されている。透明性や長期耐久性、機械的強度に優れた無機酸化物材料の表面への微細周期構造の形成が求められているが、汎用的に使われている半導体微細加工法やナノインプリント法に適用できる材料は限定的であり、発現する機能にも限界がある。

2. 研究の目的

我々は、ソーダライムシリケートガラスに対して電圧印加ナノインプリントを行い、ガラス表面に微細な組成変動パターンを形成する手法を開発した。また、そのようなガラス表面にシクロシロキサン蒸気を含む雰囲気中でコロナ放電処理を施すと、コロナプラズマ中で生成したシリカナノ粒子が、モールドの突起が接触しなかった領域に選択的に堆積することを見出した。しかしながらそのメカニズムは極めて複雑で未解明であった。本研究では、サブ波長光学素子、光磁気光学素子、メタマテリアルなどの微細構造素子の創製を目指して、ガラス表面への電圧印加インプリントによる微細パターン形成メカニズムの解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

実験に用いたガラスはソーダライムシリケートガラス(NCS)とアルミノシリケートガラス(NAS)の2種類である。窒素雰囲気中で、ガラス転移点よりも100以上低い450で100~200VのDC電圧を印加しながらインプリントを行った。得られたサンプルの表面形状をAFMで、断面形状と組成分布をTEM-EDSで観察した。また、電圧印加インプリント後のサンプルをKOH水溶液(55wt%、70℃)中でエッチングし、表面の形状変化をAFMで観察した。

4. 研究成果

電圧印加インプリントによって、NASおよびNCSの表面には、1次元周期のモールドパターン(周期700nm)が忠実に転写された。代表的な形状を図1に示す。図中に示すように、高低差20~40nmの凹凸パターンが形成された。これまで、このようなパターンの形成は、アノード側表面のナトリウムイオンがカソード側へ移動し、その領域が陥没したことに起因すると考察していた。また、アルカリ欠乏領域はアルカリ水溶液でエッチングされやすくなるため、例えばKOH水溶液でエッチングするとアスペクト比(高低差)が増強されることも実験的に明らかにした。しかしながら、図1の右側に示すように、KOHエッチング後の表面形状は、NCSとNASで大きく異なることが本研究で明らかになった。このことから、単にアルカリ欠乏領域の形成だけがインプリント後の表面形状に影響し

ているのではないと推察された。

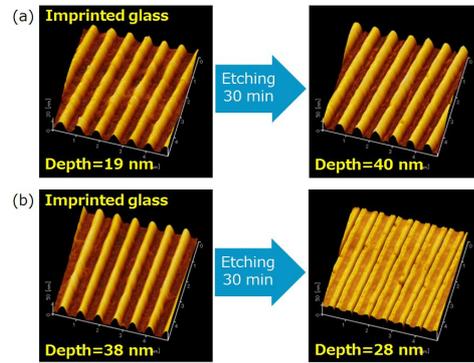


図1 電圧印加インプリントによってガラス表面に形成された1次元周期パターン(左)と、KOH水溶液でエッチング後のパターン(右): (a)NCS、(b)NAS

電圧印加インプリントによってNCSおよびNASの表面に形成される形状と、表面の組成分布との相関を明らかにするために、Cryo-TEM-EDSによる断面の組成分析を行った。結果を図2に示す。

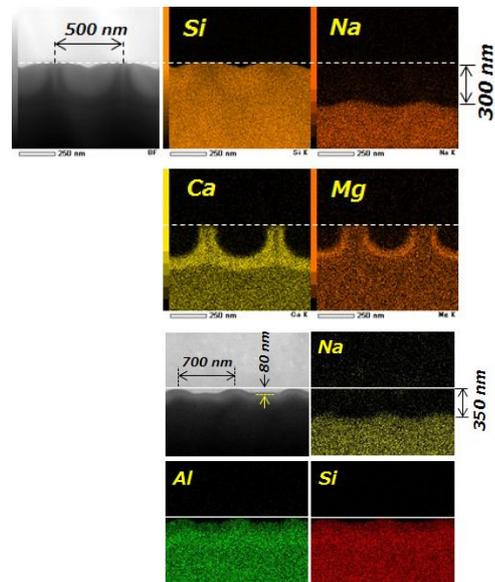


図2 Cryo-TEM-EDSによるNCS(上段)とNAS(下段)の断面の組成分析結果

NCSとNAS共に、モールドパターンとは無関係にNaが表面から約350nm付近まで均一に欠乏していた。さらに興味深いことに、NCSの場合には、モールド突起が接触した直下の領域のMgおよびCaが非接触領域に移動して周期的な偏析パターンが形成されていた。一方、NASではSiとAlが均一に存在しており、NCSで見られた特定イオンの周期的な偏析は見られなかった。両者の組成変化の差は、インプリント後のKOH水溶液中でのエッチング傾向に顕著に現れた。NCSではMgおよびCaが偏析したパターンがエッチングをブロックして、最終的には高低差が約

2 倍に増強されたと考えられる。一方、NAS では、Na のみが欠乏した均一な組成領域において、エッチング後に特異な構造が現れたと考えられる。

次に、表面形状のエッチング時間依存性を AFM で調べた。図 3 にその結果を示す。NCS の場合は単調に高低差が増加した。これは、Na、K、Mg、Ca の全てが欠乏した領域が選択的にエッチングされたからであると考えられる。一方、NAS には複雑な形状変化が見られた。すなわち、インプリント直後に形成された突起の先端が選択的にエッチングされ、最終的には凹凸パターンが反転したことがわかる。

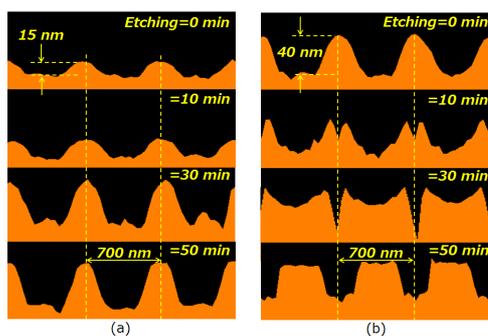


図 3 電圧印加インプリントによって (a)NCS および (b)NAS の表面に形成された構造のエッチングによる形状変化

このような特異な形状変化がガラスの深さ方向のどの領域に形成されるのかを知るために、電圧印加インプリントによって組成変動が起こった領域のエッチング速度を見積もった。エッチングには、微細パターンを形成していない平板モールドで電圧印加したガラスを用いた。また、エッチングされた層の厚みは、表面荒さ計で測定した。結果を図 4 に示す。

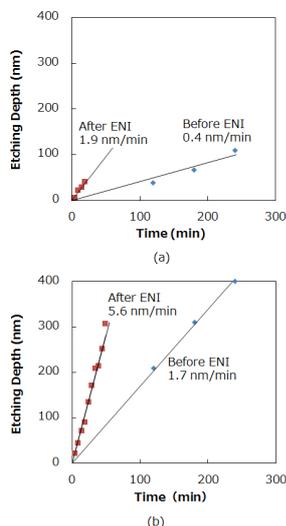


図 4 電圧印加インプリントによって組成変動が起こった領域と未処理の領域のエッチング速度：(a)NCS、(b)NAS

両ガラス共に、電圧印加インプリントによって変質した領域のエッチング速度が、未処理の表面に比べて 3 倍以上速い。このデータを用いて、図 3 に示した表面形状が現れた深さを見積もった。結果を図 5 に示す。NCS の場合は Na、K、Mg、Ca が欠乏した領域が選択的にエッチングされていることが分かる。一方、NAS の場合は、Na が欠乏し、Si と Al が均一に存在する領域において、時々刻々と形状が変化しており、組成分布には依存しない要因が形状変化に影響を与えていると考えられる。

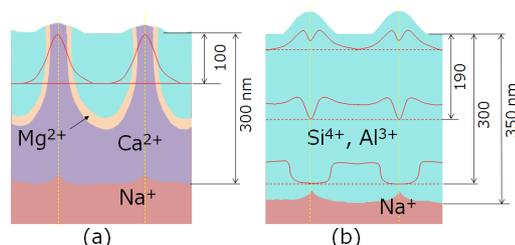


図 5 エッチングによって微細構造が形成された深さ：(a)NCS、(b)NAS

現在までのところ、電圧印加インプリント後の NAS 表面にモールドパターンとは異なる形状が形成される要因は断定できていないが、一つの可能性として表面応力が考えられる。図 6 は、微細パターンを形成していない平板モールドで電圧印加した NAS の表面を表面荒さ計で測定した結果である。電圧印加後のガラスはアノード側に湾曲しており、アルカリ欠乏層が形成された領域に引っ張り応力が発生していることは明らかである。

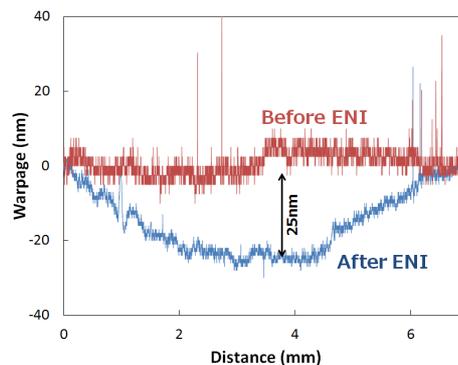


図 6 微細パターンを形成していない平板モールドで電圧印加した NAS の表面の平坦度

最近、ガラス表面の微細なクラックの先端には引っ張り応力が局在し、そこに水分が浸入すると応力腐食によってクラックが成長するという現象が報告された [Int. J. Appl. Glass Sci. 4(2), 76-86 (2013)]。我々は、NAS の表面においても同様な現象が起こっているのではないかと考えている。すなわち、電

圧印加インプリント中にモールドが接触しなかった突起先端に引っ張り応力が集中し、図 7 に示すようなメカニズムによって KOH 水溶液中で突起先端が選択エッチングされたと推察される。

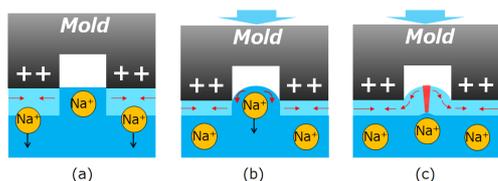


図 7 電圧印加インプリントによってモールドが接触しなかった突起先端に引っ張り応力が集中するモデル

電圧印加インプリントは、ガラス転移点よりも低い温度と低いプレス圧力でガラス表面に微細パターンを形成できる。また、湿式エッチングと組み合わせれば、アスペクト比の高い構造やモールドとは異なる微細なパターンを得ることができ、大面積化も容易であることから、今後、様々な分野への応用が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

N. Kubo, N. Ikutame, M. Takei, B. Weibai, S. Ikeda, K. Yamamoto, K. Uraji, T. Misawa, M. Fujioka, H. Kaiju, G. Zhao, J. Nishii: “Nano-imprinting of surface relief gratings on soda-aluminosilicate and soda-lime silicate glasses”, *Optical Materials Express*, Vol. 7, pp. 1438-1445, 2017, 査読有, DOI:10.1364/OME.7.001438

D. Sakai, K. Harada, Y. Hara, H. Ikeda, S. Funatsu, K. Uraji, T. Suzuki, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Kaiju and J. Nishii: “Selective deposition of SiO₂ on ion conductive area of soda-lime glass surface”, *Scientific Reports*, Vol. 6, pp. 1-7, 2016, 査読有, DOI:10.1038/srep27767

T. Suzuki, J. Anzai, Y. Takimoto, K. Uraji, K. Yamamoto and J. Nishii: “Migration behavior of network-modifier cations at glass surface during electrical poling”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 452, pp. 125-129, 2016, 査読有, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.037

S. Ikeda, K. Uraji, T. Suzuki, K. Yamamoto, and J. Nishii: “Migration behavior of alkali and alkaline-earth cations in soda-lime silicate glass surface by electrical nanoimprint”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 453, pp. 103-107,

2016, 査読有, DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.030

K. Tawa, C. Sasakawa, T. Fujita, K. Kiyosue, C. Hosokawa, J. Nishii, M. Oike and N. Kakinuma: “Fluorescence microscopy imaging of cells with a plasmonic dish integrally molded”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, pp. 03DF12-1~5, 2016, 査読有, DOI:10.7567/JJAP.55.03DF12

T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Omata: “Relationship between structure and mobility of proton carriers injected by electrochemical substitution of sodium ions with protons in 35NaO_{1/2}-1 WO₃-8NbO_{5/2}-5LaO_{3/2}-51PO_{5/2}-based glasses”, *Solid State Ionics*, Vol. 288, pp. 281-285, 2016, 査読有, DOI:10.1016/j.ssi.2016.01.024

K. Kawaguchi, T. Yamaguchi, T. Omata, T. Yamashita, H. Kawazoe and J. Nishii: “Phase separation and crystallization in sodium lanthanum phosphate glasses induced by electrochemical substitution of sodium ions with protons”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp.22855-22861, 2015, 査読有, DOI:10.1039/C5CP04132E

T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata: “Improving thermal stability and its effects on proton mobility in proton-conducting phosphate glasses prepared by the electrochemical substitution of sodium ions with protons”, *Solid State Ionics*, Vol. 275, pp. 62-65, 2015, 査読有, DOI:10.1016/j.ssi.2015.03.003

T. Ishiyama, T. Yamaguchi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura and T. Omata: “Structural change of NaO_{1/2}-WO₃-NbO_{5/2}-LaO_{3/2}-PO_{5/2} glass induced by electrochemical substitution of sodium ions with protons”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 13640-13646, 2015, 査読有, DOI:10.1039/C4CP05999A

〔学会発表〕(計 13 件)

D. Sakai, M. Abe, K. Harada, T. Omatsu, I. Yoshida, T. Nishiura, T. Takemori, J. Nishii and H. Shibata: “Fabrication of Microstructure on Soda-lime Silicate Glass Using Corona Discharge”, The Sixth Japan-Korea Workshop on Digital Holography and Information Photonics, 2016 年 12 月 20 日, 札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市)

N. Kubo, W. Chuanbao, M. Fujioka, H. Kaiju and J. Nishii: “Synthesis of a New

NASICON-structured $K_xNa_{3-x}yHyV_2(PO_4)_3$
Using a novel ion substitution method”, The 17th
RIES-Hokudai International Symposium, 2016
年 12 月 13 日, シャトレーゼガトーキングダム
ムサッポ口 (北海道・札幌市)

J. Nishii: “Electrical nanoimprint”, The 33rd
International Korea-Japan Seminar on Ceramics,
2016 年 11 月 18 日, Daejeon (Korea)

J. Nishii: “Behavior of alkali and
alkaline-earth ions silicate glasses under DC
voltage application”, CerSJ-GOMD Joint
Symposium on Glass Science and Technologies
co-located with The 57th Meeting on Glass and
Photonic Materials & The 12th Symposium of
Glass Industry Conferences of Japan, 2016 年 11
月 13 日, 京都大学 (京都府・京都市)

久保 直紀、三澤 貴浩、藤岡 正弥、海住
英生、西井 準治: 「電圧印加ガラスインプリ
ントによる特異な微細構造形成」、平成 28 年
度日本セラミックス協会東北北海道支部研
究発表会、2016 年 10 月 27 日、北海道大学 (北
海道・札幌市)

J. Nishii, T. Misawa, M. Fujioka and H.
Kaiju: “Electrical Nanoimprint on Soda-lime
Silicate Glass”, 2016 年 9 月 23 日, 札幌市教育
文化会館 (北海道・札幌市)

J. Nishii, T. Misawa, M. Takei, S. Ikeda, T.
Suzuki, K. Uraji and K. Yamamoto: “Fine pattern
formation on silicate glasses under DC voltage
application”, International Congress on Glass,
2016 年 4 月 11 日, Shanghai (China)

J. Nishii: “Electrical imprint for fine
patterning of silicate glasses”, The 3rd Glass
Summit and Atomistic Simulations Workshop,
2016 年 4 月 5 日, Wuhan (China)

木下 拓也、宮崎 篤、藤岡 正弥、海住 英
生、西井 準治、山口 拓哉、小俣 孝久: 「ア
ルカリ - プロトン置換したリン酸塩ガラス
の伝導特性と熱的特性」、日本セラミックス
協会 2016 年年会、2016 年 3 月 16 日、早稲田
大学(東京都・新宿区)

西井 準治: 「ガラスナノインプリント技
術 (微細化の限界)」、応用物理学会極限ナ
ノ構造・構造物性研究会、2016 年 1 月 27 日、
東京工業大学 (東京都・目黒区)

宮崎 篤、山口 拓哉、海住 英生、小俣 孝
久、西井 準治: 「ランタノイド含有リン酸塩
ガラスのアルカリ - プロトン置換による中
温域プロトン伝導体の作製」、化学系学協会
北海道支部 2016 年冬季研究発表会、2016 年
1 月 20 日、北海道大学 (北海道・札幌市)

J. Nishii: “Recent progress of intermediate
temperature fuel cell”, City U
Hongkong/Hokkaido University Joint Workshop
“Advanced Materials and Characterization”,
2015 年 12 月 10 日, Hong Kong (China)

J. Nishii: “Proton conductivity of
alkali-proton substituted phosphate glass using
corona discharge treatment”, 2015 RIES-CIS
Symposium, 2015 年 11 月 6 日, Hsinchu
(Taiwan)

〔その他〕
ホームページ
<http://nanostructure.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西井 準治 (NISHII, Junji)
北海道大学・電子科学研究所・教授
研究者番号: 60357697

(2) 研究分担者

海住 英生 (KAIJU, Hideo)
北海道大学・電子科学研究所・准教授
研究者番号: 70396323