

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 2 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：1 2 6 0 8

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：2 1 3 6 0 3 2 0

研究課題名（和文）

ナノイオン交換リソグラフィ法の開発と応用

研究課題名（英文）

Development and application of Nano-ion exchange lithography

研究代表者

矢野 哲司（YANO TETSUJI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：9 0 2 2 1 6 4 7

## 研究成果の概要（和文）：

ガラスの表面および表面近傍内部にナノメートルオーダーの屈折率分布および構造体を形成する「ナノイオン交換リソグラフィ法」の開発を行った。本手法に最適な新ガラス組成を開発し、ナノメートルオーダーのリソグラフィを可能とする  $\text{NH}_4^+/\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  を複層ガラスの作製に成功した。このガラスを用い、ガラス内部のコア層より Ag イオンを表面に引き出し、最小線幅 270nm の Ag 細線を正確に描画することに成功し、メタマテリアル素子へ応用展開ができることを確認した。

## 研究成果の概要（英文）：

Nano-ion-exchange lithography (NIEL) has been developed for the fabrication of nanometer-size structure with different refractive index in/or on the transparent glass substrate. A new glass composition suitable for NIEL has also been developed to give appropriate ionic conductivities of monovalent ions at certain elevated temperature, and multi-ion-exchanged layer has also developed; a thin  $\text{NH}_4^+$  containing and alkali-free layer with  $\text{Ag}^+$  containing core layer underneath. The developed NIEL succeeded in the drawing nano-lines on glass; thin Ag metal lines with 270nm width. This enables to develop new devices using "metamaterials".

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：イオン交換 ガラス リソグラフィ

## 1. 研究開始当初の背景

波長よりも小さい大きさの素子の中を伝搬する光の振る舞いに注目が集まっている。光コンピュータなど光信号によるデータ処

理において、「素子の間をいかにロスなく効率的に光信号の授受させることができるか」という課題はその理由の一つである。その中で、「近接場による光伝搬」を利用した素子

の開発はもっとも注目すべき達成可能な方法といえる。微細な近接場光導波素子を透明材料に自在に造り込むことができる新規な手法の開発が望まれる。

Eigler 博士によって実現された原子のマニピュレーション<sup>1)</sup>は、ボトムアップ手法の究極的なものとして意義深い。一方、光素子の構築という視点では、その十倍から 1000 倍程度のスケールの構造物を作り上げる必要があり、物理的手法だけでなく化学的作用を持ち込むことが効率的である。すなわち、ナノメートルオーダーでの物質のマニピュレーションの研究が必要である。これまでにさまざまなナノマテリアルの研究が行われてきたが、リソグラフィの視点で輸送現象を含む任意の形状をもつ構造体の形成の研究を押し進める必要がある。

<sup>1)</sup> D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, 344 (1990) 524-536.

本研究は、Nano-Ion Exchange Lithography と名づけた固体内イオンのマニピュレーション手法を用いてそれらを実現させる技術に関する研究である。SPM (走査型プローブ顕微鏡) という物理的手法を活用し、超微小液金属滴の形成、プローブ先端での電気化学反応、固体中のイオン拡散という化学現象を光の波長以下の大きさで制御し、極微小な光導波回路を透明材料の「中」に「描き込む」ことで素子を作る。光学的に多様な性質を生み出す活性イオンの位置や化学状態、その集合形態を制御する。これらの実現には、ナノメートルオーダーの物質の輸送制御だけでなく、ナノオーダーでの物質の集団的な挙動について、物理 / 化学両局面からの基礎研究が必要不可欠である。

図 1 は本研究で具現化する Nano-Ion Exchange Lithography イメージ図である。「SPM プローブと電界の併用による局所強電場の操引」、「SPM プローブ先端に形成される微小金属液滴とその物理的 / 化学的作用」、「固体内部の強電界によるイオン拡散 / 交換」の 3 つの要素より構成されている。物質は、原子、イオンひとつひとつの移動というより、ある大きさの集団として輸送され、光素子を形作る。

申請者は、透明性にすぐれ光部品素材として有用なガラスの中のイオンダイナミクス

について、その化学的な理解を進めるために研究を行ってきた。イオンの集団的な挙動の理解をする目的で電界に対する拡散の応答を研究する中で、究極的な小さな電極として SPM のプローブを利用することを発案し研究を行った。その結果、プローブの作る局所的な強い電界がガラス内部の一部分にイオンを強く動かすとともに、電気化学反応により微小な金属液滴を形成して新たな電極として機能することを見いだした。その結果、SPM プローブ電極を利用することで光の伝搬経路 (埋め込み型イオン交換光導波路) の極一部を局所的に屈曲させたり、穴をあけたり、枝構造を付与することが可能になることがわかった。

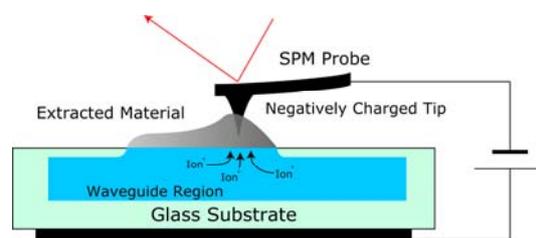


図 1 ナノイオン交換リソグラフィ法

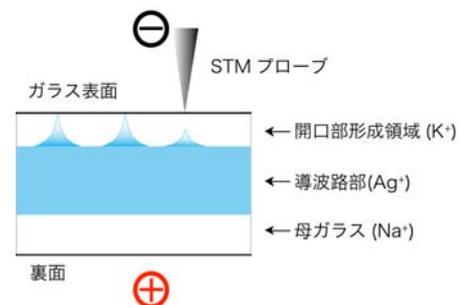


図 2 ナノイオン交換リソグラフィ法処理によるイオン分布の構築

図 2 は、Nano-Ion Exchange Lithography の最も基本的な処理の一例を示している。基板の裏面に電極を形成した透明材料 (ガラス) を 200 程度の温度に加温して絶縁体からイオン伝導体に変え、表面に導電性 SPM プローブ先端を近づける。裏面電極との間には直流電圧が印加されており、尖端がガラス表面と接触すると、易動性の 1 価カチオンがプローブ先端から発生している電界により移動を始める。プローブは、ガラス内部の易動性イオンをガラス内部から表面へと引き出し、内部のイオンがそれに追従することで局所的なイオン流速が生じる。内部に予め形成しておい

た光導波構造の中の  $Ag^+$ イオンはイオン流速とともに移動し、表面まで引き抜かれる。屈折率の大きな領域を形成していた  $Ag^+$ イオンの分布にプローブの動作が写し込まれる。

以上のように、微小領域のイオン交換を行い、SPM プローブの走査性を使ってガラス内部に光が伝搬 / 作用する領域や微細構造を写し込む Nano-Ion Exchange Lithography は、申請者によって初めて実現された新しい光学素子作製のための基礎技術であり、「電界」「電気量」「走査」により描かれる素子構造を任意に決定できる。光の波長よりも小さな構造体の透明材料内部への描画という点で、さまざまな取り組みが可能であり、近接場光学素子の作製など手法の確立が必要となっている。

## 2. 研究の目的

本研究は、ナノイオン交換リソグラフィ法をガラス表面および表面近傍にナノメートルオーダーの構造を自在に作製する手法として確立し、新しい光学素子形成手法として応用するための基礎データを収集することを目的として行った。具体的には、

- (1) ナノイオン交換リソグラフィ法に適したガラス材料の開発を行う。
- (2) 高精度のピエゾステージ(クローズドループ型高温スキュアステージ)の利用による SPM プローブの高精度走査の実現(ナノメートルレベルで精度よくプローブを動かす)
- (3) リソグラフィ分解能の高度化を実現するための複層ガラスの作製方法の開発
- (4) 種々の描画条件による構造体の作製と評価(電圧,電流,電気量の変化と極微細構造体の作製の達成)
- (5) ナノイオン交換リソグラフィ法の応用展開の検討(メタマテリアル作製の可能性)

にまとめられる。

## 3. 研究の方法

第1ステージでは、より精密な寸法で再現性の高い Ion Exchange Lithography を確立することが、光物性の制御に必要不可欠であることから、イオン交換リソグラフィ装置の技術面での改良を行う。具体的には、回路を流れる電流の正確な積算と遮断、プローブと基板ガラス間の距離の制御と電気回路との

同期、基板面内方向のプローブの位置制御の改善が行わなければならない。一方、作製する開口端のガラス内部3次元形状についての情報が得られていない。第1ステージの研究では、以上に述べたハード面での改良と未評価となっている描画されたパターンの3次元形状評価を初年度で進めながら、プローブ引き抜き操作の物理現象を正確に捉え、開口端形状の設計が可能となるパラメータの抽出を行う。また、次の第2ステージへ進めるため、作製した開口端の光学的な評価を装置の改良と平行して進め、「近接場光開口端」として機能する条件の確認を行いたいと考えている。これは、種々の素子と光接合する場合において、光の波動分布(モード)の重なり制御が重要であり、近接場光の形成は欠くことができない必須の条件となっているからである。

第2ステージでは、第1ステージでの結果を踏まえて、開口端部の形状制御をより精密に進め、開口端の光接合機能を定量的に評価することに重点を置いて進めていく。すなわち、第1ステージによって向上された開口端形成法と形成メカニズムの詳細をもとに、数種のパターンを異なる大きさ、種々の条件の Lithography でガラス内部に転写し、導波路に光を伝搬させて出射する光の状態、強度を定量的に測定する。現その場合、図5に示すようなテーパ状光導波路を用いる。この形状は、狭部での境界条件で光電場の広がり変化し、Nano-Ion Exchange Lithography で作製された構造と光が強く相互作用できる。この特殊な導波路の作製技術は、申請者の研究室において確立されており、光信号の定量的な評価を可能にしてくれる。また、FDTD法などのシミュレーション法と組み合わせることによってより詳細な解析を実施できる。実現性を確認済みである。

第3ステージでは、作製した近接場素子を他の光学素子と組み合わせ、素子間の光の授受を検証する。対象として、光共振器を用いることとする。その理由は、共振器に特有の伝搬モードが理論的に明らかであることと、高いQ値を有する球状共振器の作製が申請者の研究室で可能であることである。共振器の評価についても設備面での対応が可能であり、性能評価を通して、近接場素子の性能を定量的に行うことができる。この評価を通して理論と実際を対比させ、最適な近接場素子の形

成条件を明らかにできる。

以上の3つのステージを計画年の3カ年の期間に達成し、プローブ技術を利用した高機能な光導波路素子の実現を示す。これらの実現には、ガラス素材の物性と電界分布制御という観点から、材料に関する詳細な知見が不可欠であり、材料の設計や作製を容易に行うことができる体制が望ましく、光特性の評価も行う必要がある。申請者は、それらとともに可能とする作製設備、評価設備の大半をそろえており、研究の実施が十分に可能である。

#### 4. 研究成果

初年度の平成21年度では、ナノイオン交換法に適したガラスの特性温度およびイオン伝導度の温度特性を有するソーダアルミノボロシリケートガラスの組成設計を行うため、アルカリアルミノボロシリケートガラスにおいて、イオン伝導性に大きな影響を与える  $B_2O_3$  と  $Al_2O_3$  の割合を変えた種々の組成のガラスを溶融急冷法により作製し、ガラスの特性温度の評価、イオン伝導特性の評価を実施した。

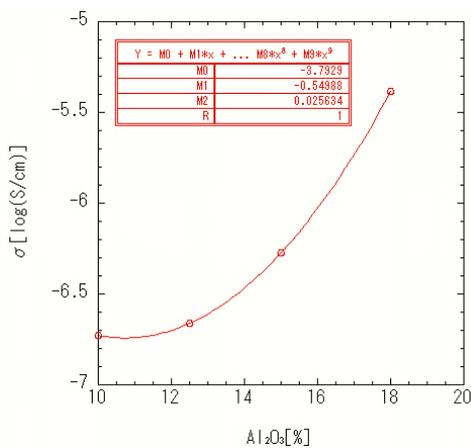


図3 ガラス組成 ( $Al_2O_3$  濃度) と測定した等温イオン伝導度の関係

図3に示すイオン伝導度の組成依存性から、ナノイオン交換リソグラフィ法に適したガラス組成として、 $20Na_2O-17Al_2O_3-3B_2O_3-60SiO_2$  (mol%) を決定した。このガラスに対して、 $Na^+/Ag^+/K^+$  のイオンを含む複層イオン交換層を電界印加法により作製し、ナノイオン交換処理を実施したところ、 $1nC$  の電荷量でコア層の  $Ag^+$  イオンをガラス表面まで引き出すことが可能で再現性の高いナノイオン交換

処理が実施できることを確認した。また、クローズドループのXYZ3軸ピエゾユニットによるプローブ操作装置の組み立てを行い、本装置を使ってガラス表面上を精度よくプローブ操作が実施できることを確認した。

平成22年度では、ナノイオン交換リソグラフィ法において、ナノメートルオーダーの超微細化の障害となっている「ガラスからのアルカリイオンの引き出しと熔融金属の形成」を防ぐため、ガラス再表に作製するイオン交換層の形成法に改良を行った。これまで、シリコンアルコキサイドにKOHを反応させた薄膜を利用して形成される  $K^+$  イオン含有層は、ナノイオン交換時においてプローブの先端部に  $K$  熔融金属液を形成し、ガラスとプローブとの接触面積を飛躍的に大きくしてしまうため、リソグラフィの微細化には限界があった。そこで、アンモニウムイオンを含む新たな熔融塩の利用を新規に見だし、新しい熔融塩を用いたイオン交換層の形成方法を開発した。その結果、 $Na^+/Ag^+/NH_4^+$  のイオンを含む複層イオン交換層の形成に成功するとともに、 $Ag^+/NH_4^+$  層の界面がきわめて明瞭に形成できることも見いだした。その結果、再表層には全くアルカリイオンを含まない層を形成でき、ナノイオン交換リソグラフィ法で引き抜きを行う際、プローブ先端では気相の生成物のみ生じ、蓄積して接触面積を増大させる因子を完全に取り除くことができることに成功した。

図4は、ガラス表面に形成した直径  $50\mu m$  のリング構造のリソグラフィ結果を示している。 $Na^+/Ag^+/NH_4^+$  のイオンを含む複層イオン交換層に対して、精度よく屈折率の異なる構造を形成できることを実証した。また、最小直径  $5\mu m$  の円弧、せん幅  $500nm$  の円弧の描画にも成功した。



図4  $Na^+/Ag^+/NH_4^+$  のイオンを含む複層イオン交換ガラスに描画した直径  $50\mu m$  の円弧の光学顕微鏡像

平成23年度では、前年度までの成果をふ

まえ、ナノイオン交換リソグラフィ法による極微小構造体、特にコア層から引き出されたAg<sup>+</sup>イオンをガラス表面まで引き出し、プローブとの電気化学反応（還元）によりナノ金属Agとして堆積させることで、ナノメートル線幅を有するAg金属細線を作製することを目指した。これは、いわゆるメタマテリアルとして細線内の自由電子と光電場との相互作用を強く発現させるための重要な基礎構造となる。そのためのガラスの複層構造の作製に必要な条件を設計し、再表のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>層厚みを300nmとし、明瞭な界面を有する複層ガラスを作製した。図5に作製された複層ガラスの断面反射電子像を示す。

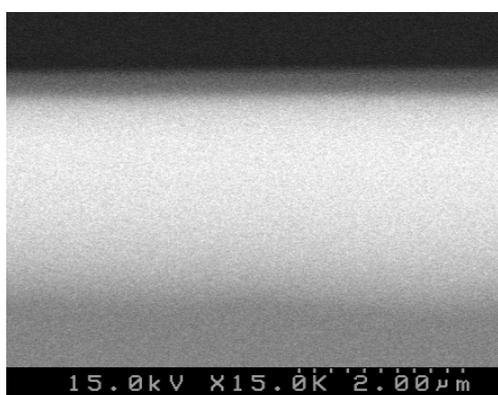


図5 Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のイオンを含む複層イオン交換層の反射電子像

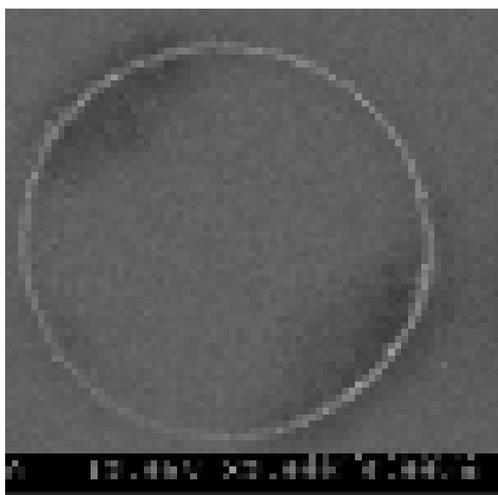


図6 直径15μmで描画されたAg細線円弧の電子顕微鏡像

図6、7に、作製した最小線幅を有する直径15μmの円弧の電子顕微鏡像の全体像と拡大像を示す。これまでの複層ガラスでは、0.8

μm程度の大きさを有する構造しか作製できなかったが、今回のリソグラフィ法の最低かにより、最小線幅を1/3の270nmまで微細化することに成功した。作製されたAg細線のキャラクターゼーションから、金属細線のプラズモニクス素子への応用に際しては細線の成長挙動の理解と制御、細線の導電性の制御が重要であり、素子の高度化をはかる上で更なる研究が必要であることがわかった。

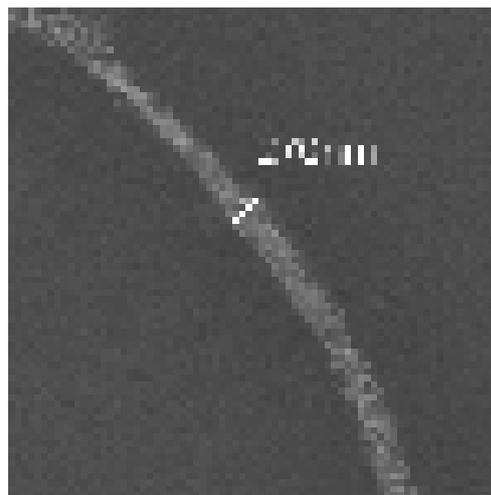


図7 直径15μmのAg細線円弧の電子顕微鏡拡大像

#### 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1件)

“Fabrication of Buried-Type Waveguide with Optical Gates by Nano-Ion-Exchange Method”, Tetsuji Yano, Eiji Shiyokatsu, Hiroyo Segawa, Shuichi Shibata, Proceedings of SPIE, vol. 7604, 7604-32, Photonics West, San Francisco, California, USA, 2010/1.

〔学会発表〕(計3件)

“Photoionization of proton ion-exchanged glass doped with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>”, Chikashi Tanaka, Tetsuji Yano, Tetsuo Kishi, Shuichi Shibata, Proc. of 28<sup>th</sup> Japan-Korea Inter. Seminar of Ceramics, G0-0-11, Okayama, 2011/11/25.

“Solid-state electrolytic bath of organic-inorganic hybrid for low-temperature ion exchange of

glass: Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> ion exchange on aluminosilicate glass”, Tetsuji Yano, Kanako Ito, Shuichi Shibata, 5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5), Yokohama, Japan, 2011/6/24.

“ Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> Ion-Exchanged Li<sub>2</sub>O-BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass Doped with Er<sup>3+</sup> Ions ”, Ryo Yamaguchi, Tetsuji Yano, Hiroyo Segawa, Shuichi Shibata, 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3), p. 96, Yokohama, Japan, 2009/6/17.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

矢野 哲司 (YANO TETSUJI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：9 0 2 2 1 6 4 7

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし