

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18228

研究課題名(和文) 表面構造と内部屈折率分布により実現する新しい反射防止ガラスの創製

研究課題名(英文) Fabrication of surface and internal refraction structure for antireflective glass

研究代表者

酒井 大輔 (Sakai, Daisuke)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：10534232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：光は屈折率の異なる材料に当たる時、屈折率の違いに応じて反射が生じる。透明に見える一般的なガラスでも、片面で4%程度の光が反射する。本研究では、光を有効に使えるよう反射損失を低減するため、ガラスの表面及び内部に微細な屈折構造を形成する方法について研究した。ガラスは硬度・軟化温度が共に高く、従来、微細な構造の形成は容易ではなかったが、本研究で提案したコロナ放電を用いた選択堆積法により、腐食性ガス等を用いずに200℃程度の温度下でガラス上にSiO₂の微細構造を形成できた。また、厳密結合波理論を用いたシミュレーションにより、ガラス表面と内部の屈折構造による反射の抑制に関する知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Light is reflected at the interface between different refractive index materials. The reflectance depends on the difference of the refractive indices. For example, 4% of light is reflected at one-side of a commercially available transparent glass. In this study, we researched micro-refractive structural formation on/in the glass for antireflection. Generally, it is not easy to fabricate the microstructure to glass because of its high hardness and softening temperature. Our proposed technique using corona discharge selective deposition successfully formed the SiO₂ microstructure onto the soda-lime silicate glass under the experimental condition below 200 °C without vacuum equipment and corrosive gas. Furthermore, the reflectance from the glass with refractive microstructure was simulated by rigorous coupled wave analysis.

研究分野：材料光学

キーワード：ガラス コロナ放電 微細構造 反射 厳密結合波理論

1. 研究開始当初の背景

世界的にエネルギー需要が高まる中、再生可能エネルギーが注目されている。その中でも、特に太陽光発電を中核とする光エネルギーの有効利用には産学官共に、積極的な研究開発が行われてきた。光エネルギーの有効利用を考える場合、吸収損失の少ない透明材料が重要な役割を果たす。その一つとして、透過率、硬度、化学・物理的な安定性に優れるガラスは、光エネルギーの効率的利用と切り離せない強い関係がある。

一般的に、ガラスに入射した光エネルギーはその表面と裏面の反射により 8%程度が損失する。光の反射は空気とガラスといった媒質の屈折率差によって生じる。このような光損失を低減させるための手段の一つとして、媒質の界面に光の波長以下の微細な構造を利用する方法が知られている。モスアイ構造と呼ばれるこのような微細構造が媒質同士の界面に存在すると、入射する光に対する屈折率がゆるやかに変化することとなり、反射率を低減することができる。一方で、ガラスのような固い材料にこのような微細な構造を形成することは容易ではない。近年では熱ナノインプリント法やドライエッチング法を用いた無反射ガラスの実現法が報告されているが、それぞれ真空装置や加熱・加圧、または腐食性ガスが必要となり、加工に高価な専用の装置が必要となり、加工可能な面積も限られるという問題があった。更に、ガラス表面に形成された微細構造は、そのアスペクトが高いほど反射低減に有効である反面、物理的に脆くなってしまおうという問題があった。

このような背景の中、研究代表者は過去に光と放電処理を組み合わせることで、ガラスの内部に微細な屈折率変調パターンを形成できる方法を発見し、研究してきた。この方法をガラスの反射防止に利用できないか研究を行ったが、この方法のみで変調できる屈折率では、反射を防止するには十分ではなかった。

2. 研究の目的

本研究では、ガラスの表面構造と内部の屈折率変調構造を組み合わせることで、新たな反射防止機能の創製を目標とした研究を行った。過去に実施した研究で得られたガラス内の屈折率変調法に関する知見に加え、ガラス表面への微細構造形成方法として、研究代表者らが実験的に発見した選択的気相堆積法の組み合わせを検討した。本研究では、期間内で明らかにする点を、以下の2点の課題に絞り、研究を進めた。

課題 1: 選択的な気相堆積メカニズムの解明

課題 2: 反射防止のための表面構造・内部屈折率分布の最適化

3. 研究の方法

本研究では一般的なソーダ石灰ガラスを対象として、屈折率変調、表面構造形成による反射防止を目標とした研究を行った。研究を進める中で用いた代表的な実験手順を図 1 に示す。ガラス内に屈折率を形成したいと考えるパターンをマスクとして絶縁材料でガラス上を覆い、電界処理を行った(図 1(1))。これにより、ガラス内では移動度の高いアルカリ金属イオンが移動し、マスクパターンに応じて部分的に屈折率が低下した領域が形成される(図 1(2))。更に、そのサンプルをもう一度電界処理した。この時、雰囲気中に揮発させたシリコンを含ませたおき、コロナ放電による処理を行うことで、シリコンに由来する気相堆積を選択的に行うことができた(図 1(3))。これにより、ガラス上には堆積物による表面凹凸構造を形成することができる(図 1(4))。

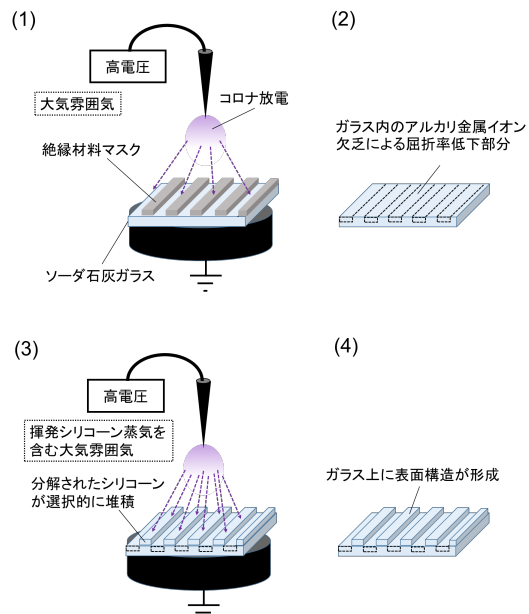


図 1: ガラスへの電界印加実験の概要(1)マスクを用いた電界処理、(2)マスク除去後内部に屈折率変化部が形成されたガラス、(3)電界処理による選択的な気相堆積処理、(4)選択的な堆積により表面構造が形成されたガラス

研究の方法として、目的として定めた「課題 1: 選択的な気相堆積メカニズムの解明」を解決するため、1 度目の電界印加処理と 2 度目の電界印加処理により堆積する材料の位置関係を実験により調べ、化学組成分析の結果と比較・考察した。また、もう一つの課題である「課題 2: 反射防止のための表面構造・内部屈折率分布の最適化」を解決するため、堆積物の光学特性を調べた。また、理論的に、ガラス内部に形成される屈折率変調分布と表面構造により生じる反射について知見を得るため、シミュレーションを行い、その結果をもとに実験を進めた。

4. 研究成果

研究方法にて述べたガラスへの2度のコロナ放電を用いた電界印加処理により、ガラス上に2次元微細屈折構造を形成することができた。それぞれの実験プロセス時のサンプル表面の反射像を共焦点レーザー顕微鏡 (Confocal laser scanning microscope: CLSM)、表面形状を原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) により観察した。それぞれの観測結果を図2, 3に示す。1度目のコロナ放電処理によりガラス内ではアルカリ金属イオンの移動に伴い数 nm 程度の形状変化が生じていた (図3(1))。この時、屈折率が部分的に低下している様子が CLSM 像の反射光強度分布より確認できた。 (図2(1))。2度目のコロナ放電処理による選択的な堆積によりガラス表面には2次元の表面微細構造が形成された (図2(2), 図3(2))。

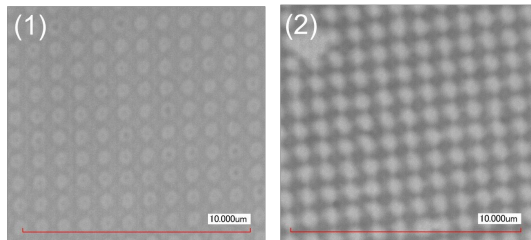


図2: ガラス表面の CLSM 像(1)コロナ放電による屈折率変化パターン形成後, (2) コロナ放電による選択的な気相堆積後

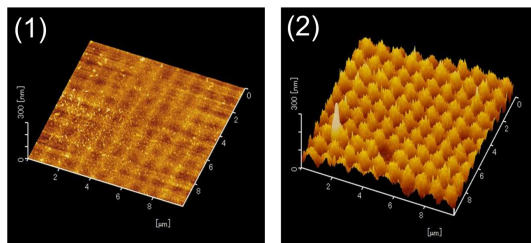


図3: ガラス表面の AFM 像(1)コロナ放電による屈折率変化パターン形成後, (2) コロナ放電による選択的な気相堆積後

本研究で電界印加処理として用いているコロナ放電は、高電圧かつ低電流の部分放電であり、絶縁材料やガラスを破壊せずに内部のイオンを移動させることができ、更に放電時の雰囲気に応じて気相堆積が可能である。これまでに使用してきたコロナ放電装置では針やワイヤー形状の電極で発生させたコロナ放電を用いており、ガラス面に対する電流密度にムラが生じるという問題があったが、本研究では電極を短軸口ポットに組み合わせ、掃引しながらコロナ放電処理を行うことができるように改良し、処理のムラを改善することができた。

また、1度目に用いていた電界印加プロセスをコロナ放電以外の手段を用いて屈折率変調パターンニングする機会も得られた。北海道大学電子科学研究所・西井研にご協力いた

だき、ガラス上に直接直流電圧を印加することでパターンニングを行った。これにより、従来必要としてきた絶縁材料のテンプレートをせずに、ガラス内に屈折率分布を形成することができた。その後の堆積処理と分析結果を照らし合わせることで、2度目のコロナ放電処理時の気相堆積に選択性が生じ、ガラス上に表面形状が形成されるメカニズムを推定することが出来た。図4にその模式図を示す。1度目の電界処理により、ガラス内では部分的にアルカリ金属イオンの移動が起きる。このアルカリ金属イオンが欠乏した領域では、電流キャリアとなるイオンの欠乏により伝導度が大きく低下すると考えられる。このサンプルに対し、2度目の電界処理を行うと、雰囲気に含まれる揮発したシリコン (環状シロキサン) がコロナ放電により分解され、帯電した SiO_2 ナノ微粒子が生成される。陽極に帯電した SiO_2 ナノ微粒子はカソード側となるガラスサンプルに向かって飛来するが、この時ガラス上には伝導度分布が形成されているため、伝導度のより高い部分に向けて飛来することで選択性が生じ、結果としてガラス上に SiO_2 による微細な表面構造が形成される。

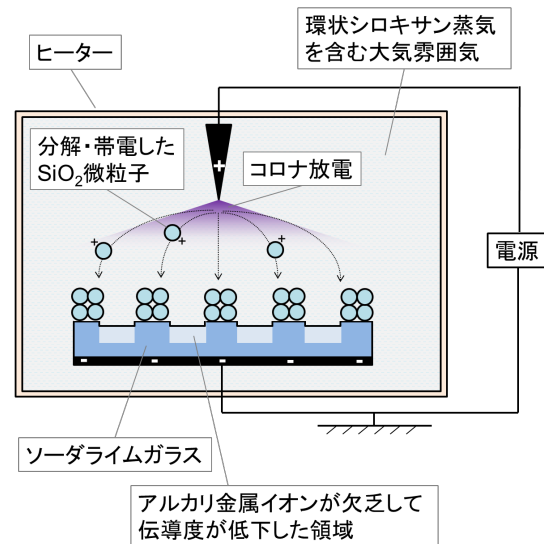


図4: 選択的な堆積の模式図

コロナ放電を用いた選択堆積によりガラス上に形成される SiO_2 構造の光学特性を調べた。その結果、分光光度計を用いた計測により可視波長において透明であることが確認できた。屈折率は接触式の計測を試みたが、正確な数値を得ることができなかった。そのため、本研究では、単純な回折格子構造をコロナ放電選択堆積により形成し、その表面形状と、得られる回折効率より屈折率を推定した。表面レリーフ型の構造から得られる回折効率と屈折率の計算は、厳密結合波理論 (Rigorous coupled wave analysis: RCWA) を用いた。その結果、堆積された構造の屈折率は、一般的な SiO_2 と同程度であることを見積もることが確認できた。

ガラスに形成される内部屈折率分布と表面形状では、どのような反射特性となるのか、理論計算を行った。前述の屈折率推定時同様、RCWAを用いたシミュレーションにより、表面構造の形状と内部の屈折率変調による反射を求めた。シミュレーション結果の一つを図5に示す。この計算では、300 nm 周期に屈折率分布と堆積された SiO₂ の表面構造が形成されていると仮定し、堆積構造の高さは 150 nm の場合、つまりアスペクト 0.5 とした。入射光は波長 633 nm とし、S 偏光の場合にそれぞれの入射角度で生じる反射をプロットした。構造有り無し(未処理のソーダ石灰ガラス)を比較した結果、通常片面で 4% 程度反射する光を 1% 程度に低減できることが分かり、全ての入射角度で反射防止が有効であることが確認できた。更に、表面構造と内部屈折率変調を変数として行ったシミュレーションでは、反射防止に大きな役割を果たすのは、大きな屈折率差のある空気との界面の表面形状であり、内部屈折率の変調は入射角が大きい場合にも影響する傾向が見られた。

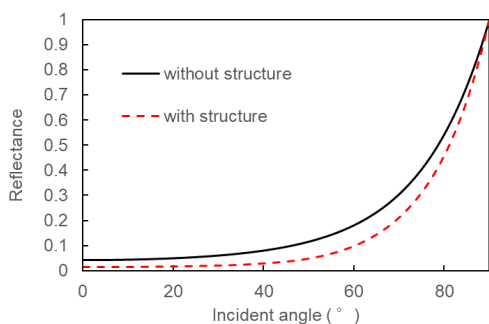


図 5: RCWA による反射シミュレーション結果

シミュレーション結果をもとに、反射防止を目的とした構造のソーダ石灰ガラスへの実装に向けた実験を行った。本実験を通し、ガラス上に選択堆積により形成できる SiO₂ の構造の高さは、1 度目の電界印加プロセスに大きく依存することが分かった(図 6)。また、この条件が選択堆積できる SiO₂ の周期にも影響を及ぼすことが明らかとなった。理想的な構造形成に向けて実験を進めていたが、実験パラメータが多く、研究期間内では完全には実験条件を最適化することができなかった。今後更に実験を進め、反射防止構造の実現を目指す。

また、本研究で得られた透明材料表面の微細構造と反射に関する知見により、全く別分野の研究とコラボレーションすることができた。新たな対象として海中に生息する透明な生物「サルパ」の被囊(ひのう)に光の波長以下の微細な構造が存在する種が見つかった。計測された微細構造をモデル化し、推定した屈折率での反射への影響を計算した結果、もともと透明な生物であるが、微細構造があることで反射光をわずかに低減していることを明らかにすることができた。本結果

は論文発表として成果をあげることができた。この研究は現在、透明海洋生物の光学的構造と機能を分析し、その役割からの新機能素材開発を目標とした共同研究として発展している。

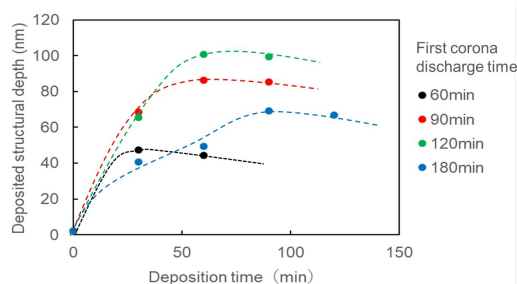


図 6: 1 度目のコロナ放電処理時間と 2 度目のコロナ放電選択堆積により形成される SiO₂ の構造高さ

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 5 件)

D. Sakai, H. Kakiuchida, J. Nishikawa, and E. Hirose, Physical properties of the tunic in the pinkish-brown salp *Pegea confoederata* (Tunicata: Thaliacea), *Zoological Letters* (査読有論文), **4** (2018) 7.

DOI: 10.1186/s40851-018-0091-1

T. Kinoshita, A. Miyazaki, K. Kawaguchi, D. Sakai, T. Yamaguchi, T. Omata, T. Ishiyama, M. Fujioka, H. Kaiju, J. Nishii, Dense proton injection into phosphate glasses using corona discharge treatment, *Applied Surface Science* (査読有論文), **428** (2018) 718. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.09.186

H. Kakiuchida, D. Sakai, J. Nishikawa, and E. Hirose, Measurement of refractive indices of tunicates' tunics: light reflection of the transparent integuments in an ascidian *Rhopalaea* sp. and a salp *Thetys vagina*, *Zoological Letters* (査読有論文), **3** (2017) 7.

DOI:10.1186/s40851-017-0067-6

D. Sakai, K. Harada, Y. Hara, H. Ikeda, S. Funatsu, K. Uraji, T. Suzuki, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Kaiju, J. Nishii, Selective Deposition of SiO₂ on Ion Conductive Area of Soda-lime Glass Surface, *Scientific Reports* (査読有論文), **6** (2016) 27767-1-7.

DOI:10.1038/srep27767

E. Hirose, D. Sakai, T. Shibata, J. Nishii, H. Mayama, A. Miyauchi, J.

Nishikawa, Does the tunic nipple array serve to camouflage diurnal salps?, Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom (査読有論文), **95** (2015) 1025.
DOI:10.1017/S0025315415000119

[学会発表](計 11 件)

酒井大輔 他、コロナ放電を用いたガラスのバターニング、第 53 回 応用物理学会北海道支部/第 14 回 日本光学会北海道支部合同学術講演会、2018 年。

K. Masuda, D. Sakai et al., Vortex nearfield with orbital angular momentum enables the chiral mass-transport in nano-scale, Optics & Photonics Japan 2017, 2017 年。

杵塚義典、酒井大輔 他、キラル表面レリーフに誘起された近接場によるキラルな質量移動、第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会、2017 年。

K. Masuda, D. Sakai et al., Chiral nearfield generation from a chiral surface relief fabricated by optical vortex illumination with nano-imprinting technology, CLEO2017, 2017 年。

D. Sakai et al., Surface Relief Formation of Hologram in Soda-lime Silicate Glass Transferred by Corona Discharge, OPTICS & PHOTONICS International Congress 2017 (Information Photonics 2017), 2017 年。

増田圭吾、酒井大輔 他、キラル表面レリーフに誘起した近接場による物質移動、第 64 回 応用物理学会春季学術講演会、2017 年。

中林滉平、酒井大輔 他、コロナ放電によりガラスに記録したホログラムの湿式エッチングによる増強、第 52 回 応用物理学会北海道支部/第 13 回 日本光学会北海道支部合同学術講演会、2017 年。

D. Sakai et al., Fabrication of Microstructure on Soda-lime Silicate Glass Using Corona Discharge, The Sixth Japan-Korea Workshop on Digital Holography and Information Photonics (DHIP2016), 2016 年。

G. Juman, D. Sakai et al., Imprinted single-armed chiral surface relief on soda-lime silica glass, The 3rd Optical manipulation conference (OMC2016), 2016 年。

増田圭吾、酒井大輔 他、コロナ放電による光渦誘起表面レリーフのガラス転写、第 63 回 応用物理学会春季学術講演会、2016 年。

酒井大輔 他、コロナ放電により選択的に堆積される SiO₂ の特性、第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会、2015 年。

[その他]

日本経済新聞(及びその電子版)掲載, ガラス表面に微細構造作製, 2016 年.
プレスリリース(北見工業大学・北海道大学同時), ガラス表面へのナノ構造形成に成功, 2016 年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 大輔 (SAKAI, Daisuke)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号: 10534232