

「室温インプリント用ナノポーラスガラスの開発」

神戸大学大学院工学研究科 今北 健二

1. 研究の背景と目的

近年、ガラスの表面に微細な構造(〜数 100nm 程度)を形成し、光学的な機能を付与する研究が盛んに行われている。例えば、高さ数 100nm 程度の三角錐をガラス表面に並べることで、光の入射角度に依存しない、反射防止膜を実現したり、あるいは、空気層と線状構造を交互に配置させた構造を作ることによって、疑似的に巨大な複屈折率をガラスに付与したりすることができる。また、ガラス表面にマイクロレンズアレイを形成することにより太陽電池の効率を向上させることもできる。ガラスの表面に微細な構造を形成することで、従来にない新しい様々な光学的特性を実現できるため注目されている。ガラス基板上に上記のような微細構造を精度よく実現する方法としては、半導体プロセスであるフォトリソグラフィとエッチングを用いる方法がある。しかしながらこの方法は、フォトリソグラフィとエッチングを繰り返し行う必要があり、プロセスが長く、コストが高い。一方、近年、コスト面に利点のある作製方法として、熱ナノインプリントが提案されている。この方法では、微細構造を持つ金型を用いて、高温でガラスをプレスすることにより、ガラス表面に微細構造を形成する。半導体プロセスと比較するとこのプロセスは短く、コスト面で利点がある。しかし、この方法には、ガラスを高温でナノインプリントする際の金型とガラスの融着の問題や、温度降下時のガラスの「ヒケ」による形状制御の困難さ等の問題があり、精度よく微細構造を作製するのが難しい。

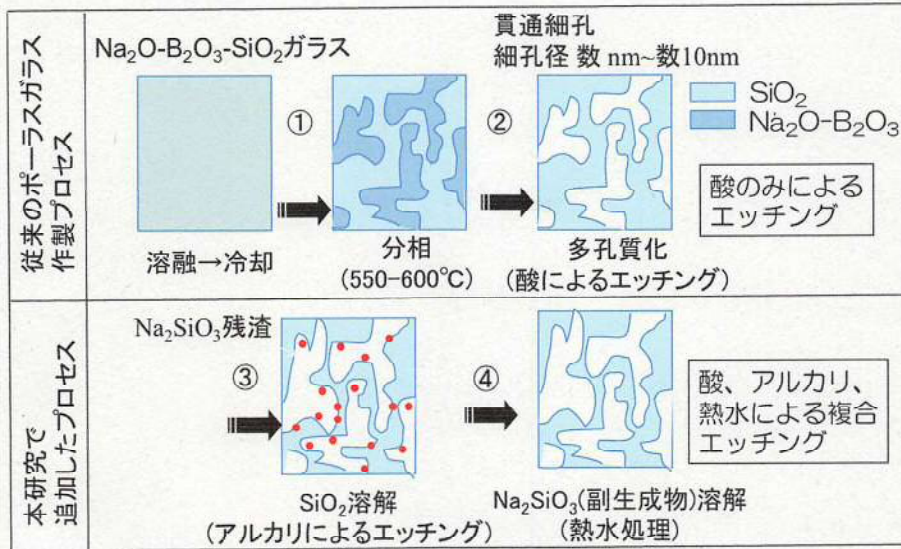
我々は、これらの問題を解決するため、室温、大気雰囲気中でガラスをインプリントできる新しい方法としてナノポーラスガラスのインプリントに注目し、研究を行ってきた。これまでの研究により、一般的なポーラスガラスに対し、室温大気中においてマイクロメートルスケールのインプリントが可能であることがわかっている。本研究では、より微細加工に適したポーラスガラスを作製し、サブマイクロメートルスケールのインプリントの実現を目指す。

2. 研究方法・研究内容

表 1 にポーラスガラス作製の手順を示す。まず、従来のポーラスガラス作製方法(表 1 上段)では、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O からなる 3 成分ガラスを 1500°C 程度で熔融し、冷却する。次に、このガラスを 600°C 程度で熱することにより、 SiO_2 リッチ相と B_2O_3 - Na_2O リッチ相に分離させる。ナノメートルオーダーの相分離現象が起こることが知られている。一般的に B_2O_3 - Na_2O は、 SiO_2 リッチ相よりも耐酸性が低いいため、分相ガラスを酸処理することにより、 B_2O_3 - Na_2O リッチ層のみを選択的にエッチングし、ポーラスガラスを作製することができる。ポアサイズ 10nm 程度、ポロシティ 30% 程度のガラスを作製できることが知られている。本研究では、ポアサイズ、ポロシティをさらに広い範囲で制御するために、従来のポーラスガラスに対し、アルカリ処理、熱水処理を行った(表 1 下段)。一般的にシリカは耐アルカリ性が低い。アルカリにより、ポーラスガラスのシリカ骨格を徐々にエッチングし、ポロシティを高くすることができる。また、本研究では、さらにポーラスガラスに対し熱水処理を行った。詳細なメカニズムは明らかになっていないが、この処理により、透明度が向上することがわかっている。

作製したポーラスガラスに対し、室温大気雰囲気下において、インプリント加工を行った。シリカ製インプリントモールドを用いて、圧力 5~30MPa 程度でインプリントを行った。サンプルの評価として、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、比表面・細孔分布測定、ビッカース硬度評価、を行った。

表1：ポーラスガラスの作製方法。従来技術との比較



3. 研究成果

3.1. アルカリ処理によるポロシティの増加

図1(a)は、本研究室で作製した典型的なポーラスガラスのTEM写真である。ナノメートルオーダーのスピノーダル分相が起こっていることがわかる。このポアサイズを定量的に見積もるため、ガス吸着法による細孔分布測定を行った。図1(b)(c)は、それぞれ、従来のポーラスガラス(酸処理のみ)と、本研究で作製したポーラスガラス(酸及びアルカリ複合処理)の細孔分布である。従来のポーラスガラスの平均細孔径が7nm程度であるが、本研究のポーラスガラスの細孔径は16nm程度であることがわかる。この結果は、アルカリ処理により、シリカ骨格が溶出し、ポロシティが高くなっていることを示唆している。図1(d)は、ビッカース硬度のエッチング時間依存性である。酸処理のみではビッカース硬度は100以下にはならないが、アルカリ処理を加えることで、ビッカース硬度が10程度まで減少していることがわかる。アルカリ処理によりポロシティが高くなっていることを示唆している。一般的なガラスの1/60程度、一般的なアクリル樹脂等と同等の硬度を実現できている。

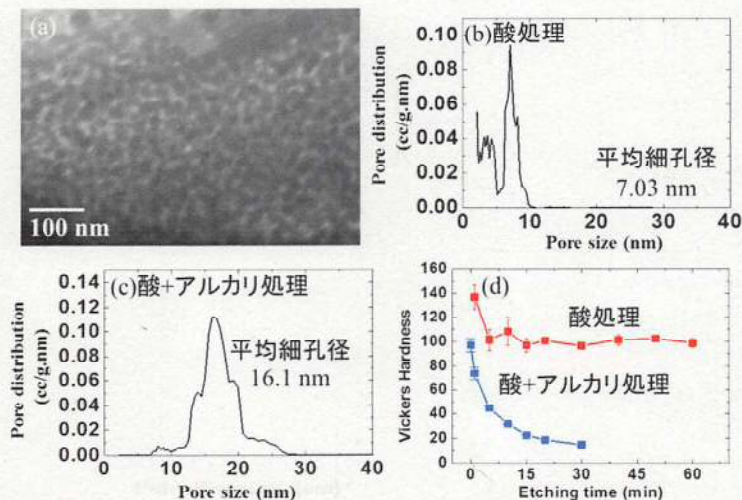


図1(a)TEM写真 (b)酸処理のみによって作製したポーラスガラスの細孔分布(c)酸とアルカリの複合処理によって作製したポーラスガラスの細孔分布(d)ビッカース硬度の処理時間依存性

3.2 熱水処理による透明性向上

図 2(a)は酸とアルカリの複合処理によって作製したポーラスガラスの外観写真、図 2(b)は酸、アルカリ、熱水の複合処理によって作製したポーラスガラスの外観写真である。酸とアルカリの複合処理によって、ポーラスガラスは白濁化する(図 2(a))が、さらに熱水で処理することにより、ポーラスガラスが透明に戻っている(図 2(b))ことがわかる。透明化のメカニズムについては、今のところ明らかになっていない。一つの仮説として、アルカリ処理によって生成する副生成物(珪酸ナトリウム等)が熱水処理によって溶出しているのではないかと考えている。図 2(c)にサンプルの透過率を示す。酸とアルカリの複合処理を行ったサンプルは、白濁化により透過率が下がり、波長 1000nm 以下で、透過率が 50%を下回っていることがわかる。一方、酸、アルカリ、熱水処理をほどこしたサンプルは、波長 300nm から、波長 2700nm 程度まで 90%を超える非常に高い透過率を示していることがわかる。

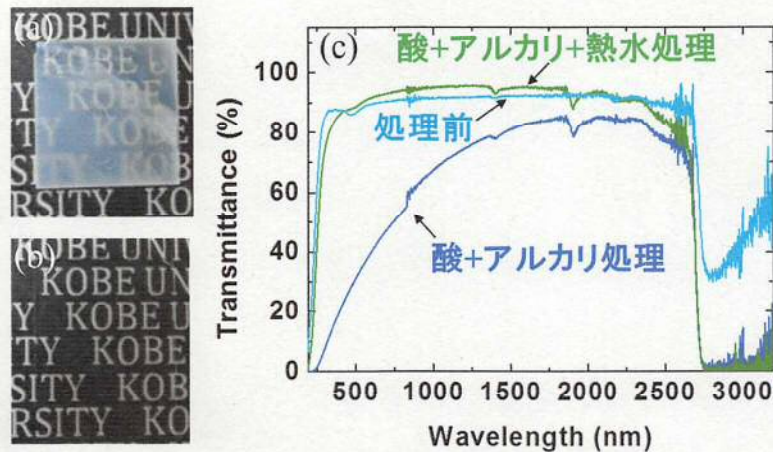


図 2(a)酸とアルカリの複合処理を行ったサンプルの外観写真、(b)酸、アルカリ、熱水の複合処理を行ったサンプルの外観写真。(c)透過スペクトル

3.1 インプリント結果

図 3 は、酸、アルカリ、熱水複合処理によって作製したサンプルに対しインプリントを行った結果である。回折格子の線幅はそれぞれ(a)8 μm , (c-e)1 μm , (f)100nm である。すべての SEM 写真において、回折格子のインプリントに成功していることがわかる。従来のポーラスガラスのインプリントでは、サブマイクロスケールの転写は困難であったが、本研究で作製したポーラスガラスに対しては、(f)に示すように、100nm のインプリントに成功していることがわかる。つまり、従来よりも 1桁高い精度のインプリントの実現に成功した。また、図 3(b)は、作製した回折格子に対しレーザーポインタを当てた際の写真である。レーザーポインタの光が回折していることがわかる。この結果は、比較的広範囲において、精度の高いインプリントが実現されていることを示している。一方、本研究により、新たに二つの課題が明らかになった。まず、図 3(e)の断面図より、インプリントの深さは 200nm 程度である。モールドの深さは 1 μm であるため、20%程度しかインプリントされていないことになる。また、図 3(f)より、線幅が非常に細かい場合、インプリントの精度が、ポアサイズ(~20nm)によって律速されていることがわかる。今後これらの課題を解決すべく、インプリント条件の最適化、及び、ポアサイズの小さいガラスの開発が必要である。

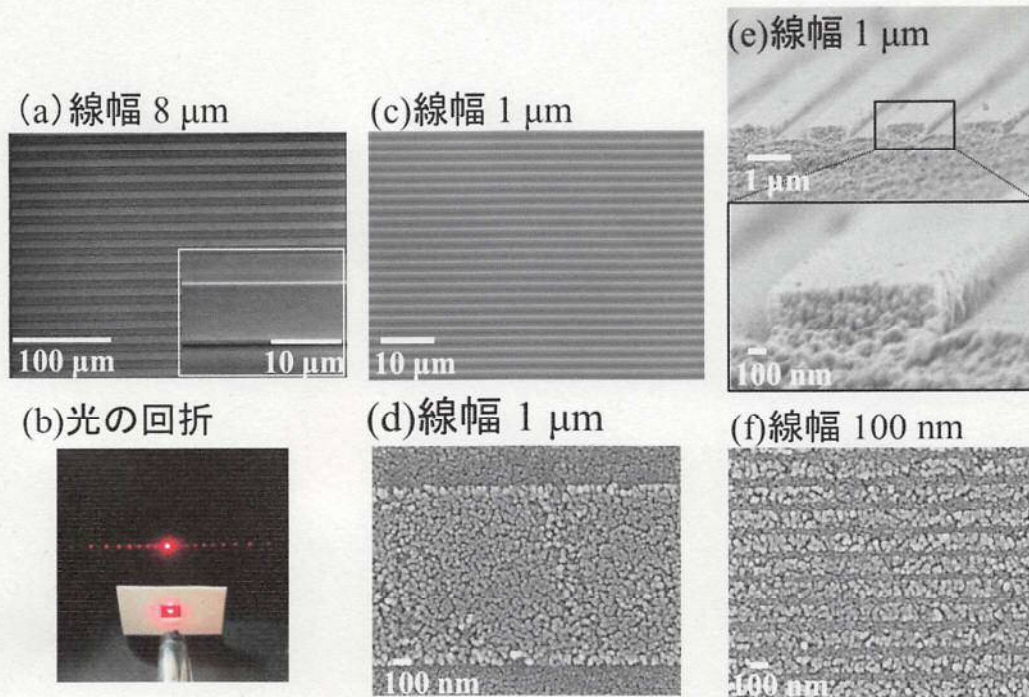


図 3(a)線幅 $8\mu\text{m}$ の回折格子をインプリントしたサンプルの SEM 写真と、(b)同サンプルによる光の回折。(c)線幅 $1\mu\text{m}$ の回折格子をインプリントしたサンプルの SEM 写真と、(d)同写真の拡大図、(e)線幅 $1\mu\text{m}$ の回折格子の断面図、(f)線幅 100nm の回折格子をインプリントしたサンプルの SEM 写真

4. 生活や産業への貢献および波及効果

本研究において、ポーラスガラスの室温大気雰囲気下におけるインプリントにより、初めて、サブマイクロスケールのパターンを転写することに成功した。この技術は、光の波長よりも小さな構造体を、ガラス表面に安価に形成する技術であり、構造体により光を制御する、いわゆるサブ波長光学素子への応用が考えられる。従来、サブ波長光学素子は、樹脂のナノインプリントによって作製されてきたが、樹脂には、紫外域や近赤外域における透過率が低いという欠点がある。本研究で作製したポーラスガラスは、紫外域から近赤外域の非常に広い範囲において高い透過率を有するため(図 2(c)参照)、従来樹脂では実現できなかった、紫外サブ波長光学素子や、近赤外サブ波長光学素子を作製することができる。特に、防犯カメラ等のレンズや、紫外 LED 用のレンズ等への応用を期待できる。また、本研究で作製したポーラスガラスは、室温大気雰囲気下でインプリントを行うことが可能であるため、大型化に適している。窓ガラスや、薄膜太陽電池用ガラス基板、有機 EL 用ガラス基板等に応用することで、反射の全くない窓ガラスや、太陽電池、有機 EL の効率向上等への応用も期待できる。