

# 自己組織化を用いたナノインプリントモールド作製と フレキシブルデバイスへの応用

東北大学 多元物質科学研究所  
助教 廣芝 伸哉  
(平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013014)

キーワード：自己組織化，ナノインプリント，フレキシブルデバイス

## 1. 研究の目的と背景

近年盛んに研究がなされているナノインプリント技術は、簡便、安価に大面積にナノ構造を作製できる塑性加工技術である。特に、有機太陽電池やアクチュエータなどのフレキシブルデバイスの特性向上に対して、応用が期待されている有用な表面加工技術である[図 1]<sup>1-4</sup>。ナノインプリントは、その技術自体非常に安価かつ簡便な手法であるが、ナノインプリントプロセスにはナノ形状を転写するために一次パターンを有するモールド（鋳型）を作製する必要がある[図 1]。しかし、200nm 以下のパターンを作製するには電子線描画（EB）リソグラフィや液浸フォトリソグラフィ、極紫外線（EUV）リソグラフィが利用されるが、これらの方法は大面積化が難しく非常にコストがかかるという問題がある。そこで本研究では、自己組織化により基板表面に形成されるナノ構造体を利用し、200nm 以下のドットパターンのナノインプリント用モールドを作製する方法を提案する。本研究では、第一に有機金属分解法（MOD）法を用いた酸化物ナノ構造体の自己組織化形成を利用した<sup>5</sup>。形成される酸化物ナノ粒子は反応性イオンエッチング（RIE）に対して、比較的高いエッチング耐性を持っているため、高いアスペクト比のモールドを作製できる。

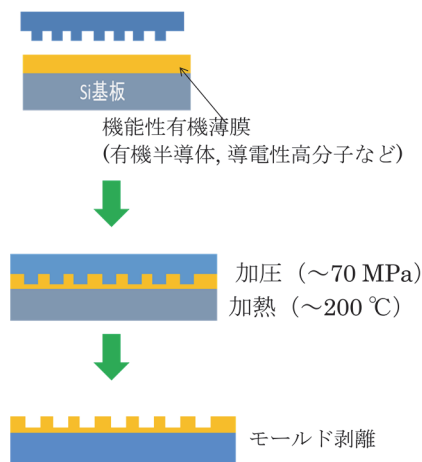


図 1 ナノインプリントを用いた典型的な機能性有機薄膜へのナノ加工例

## 2. 実験方法

### 2.1 ナノ構造体作製方法

本研究では、酸化タングステン（SYM - W05）を（株）高純度化学から購入した。MOD溶液を等量体積のn-ブチルアセートで2倍に希釈しスピニング用溶液を調整した。基板は20mm角の酸化膜（200 nm）付 Si 基板および20mm角石英基板を用いた。基板はアセトン、エタノール、純水の順でそれぞれ5分間、超音波洗浄を行った。スピニングは、500 rpm 10秒、3000 rpm 1分の条件で行い、その後、ホットプレート上にて80°Cで10分間乾燥を行った。乾燥したサンプルは、マッフル炉内で、625°Cから900°Cで焼成を行った。作製されたナノ構造体は、電子顕微鏡により形状観察を行った。

### 2.2 ナノ構造体を鋳型にもちいた基板加工

ナノ構造体を形成した、石英基板および酸化膜付 Si 基板は、平行平板型反応性プラズマイオンエッチング装置を用いて SiO<sub>2</sub> への垂直加工を行った。反応性ガスとして、CF<sub>4</sub> および O<sub>2</sub> を混合して用いた。ガスの混合比は CF<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 54 : 17、ガス流量は総量で 30 sccm となるように調整した。チャンバー内圧力は 5 Pa に調整した。プラズマの周波数は 13.56 MHz を RF 電源から入射し、RF パワーは 1.35 W/cm<sup>2</sup> となるように調整した。この条件での、SiO<sub>2</sub> のエッチング速度は 30 nm/min であり 10 分間のエッチングを行った。

### 2.3 機能性有機膜への熱ナノインプリント

機能性有機膜としてイオン導電性を有する高分子膜であるナフィオンを用いた<sup>6-8</sup>。ナフィオンは、テフロン骨格とイオン導電性を担うスルホン酸を有する側鎖からなる。ナフィオンのテフロン骨格により高い耐熱性と表面安定性を有している。このナフィオンに対し、まず 5μm 角のスクエアパターンを有する Si モールドで室温から 200°C までの条件で熱ナノインプリントを行った。押し付け圧力 12 MPa および 24 MPa を適応し、形状を評価した。この結果を踏まえて、自己組織化で形成したナノ構造体モールドによりナフィオンを加工した。加工した、ナフィオン表面を SEM 観察によって形状を観察した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ナノ構造体作製方法

異なる焼成温度で MOD 法により作製されたナノ構造体の SEM 観察による表面形態を図 2 に示す。

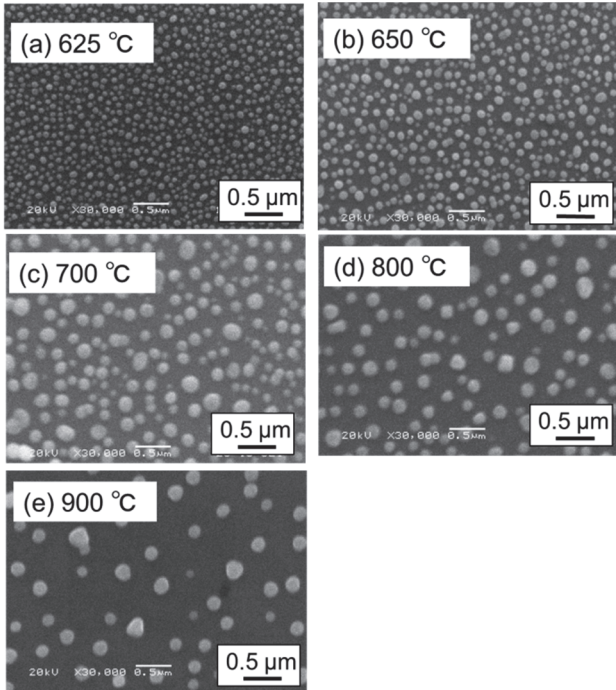


図 2. MOD 法により作製されたナノ構造体の SEM 像。焼成温度 (a) 625°C (b) 650°C (c) 700°C (d) 800°C (e) 900°C のサンプル表面

この結果からも明らかなように、焼成温度によって形成される  $\text{WO}_3$  ナノ構造体のサイズが変化している。625°C から 700°C の範囲では、焼成温度の上昇とともにナノ構造体のサイズが大きくなっていることがわかる。ナノ構造体の平均直径は、焼成温度 625°C のとき 75 nm、650°C のとき 99 nm、700°C では 217 nm であった。一方で 700-900°C の範囲では、焼成温度とナノ構造体のサイズに明瞭な相関は見られず、それぞれ平均サイズは 200 nm 程度であった。しかしながらこの温度範囲においては、焼成温度の上昇に伴ってナノ構造体の存在密度が低下していることがわかった。これは、焼成温度の上昇に伴って原材料の昇華が起こり、結果としてナノ構造体の存在密度が低下したのではないかと推測される。このように焼成温度によって、ナノ構造体の粒子サイズや粒子密度を制御することに成功した。

#### 3.2 ナノ構造体を鋳型にもちいた基板加工

焼成温度 700°C の石英上にナノ構造を作製したサンプルを用いて、プラズマエッチングを行った結果について述べる。次の図 3 にエッチング後の表面形状の SEM 像を示す。形成された  $\text{WO}_3$  ナノ構造体をエッチングマスクとし

て、基盤が垂直にエッチングされていることがわかる。

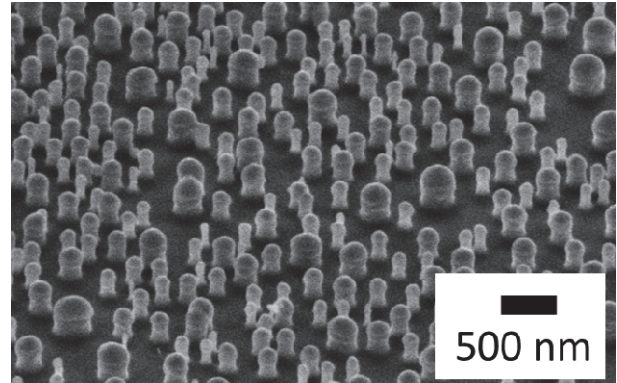


図 3. MOD 法により作製された  $\text{WO}_3$  ナノ構造体をエッチングマスクとして 300nm 下地基板を反応性イオンエッチングし加工した石英基板表面の SEM 像 (観察角 45°) .

この得られた SEM 像の形状から、作製されたピラーは直径が 80 nm 程度のものから 400 nm 程度のナノ構造体を形成している。一方で高さはエッチングレートの値から 300 nm である。もっとも高いアスペクト比で 1:5 程度、少なくとも 1:1 程度のアスペクト比を持った形状を形成していることがわかった。

#### 3.3 機能性有機膜への熱ナノインプリント

5μm 角のスクエアパターンを有する Si モールド (図 4 (a)) を用いて室温から 170°C までの条件で熱ナノインプリントを行った。押し付け圧力 12 MPa の結果を図 4 (b) - (e) に示す。

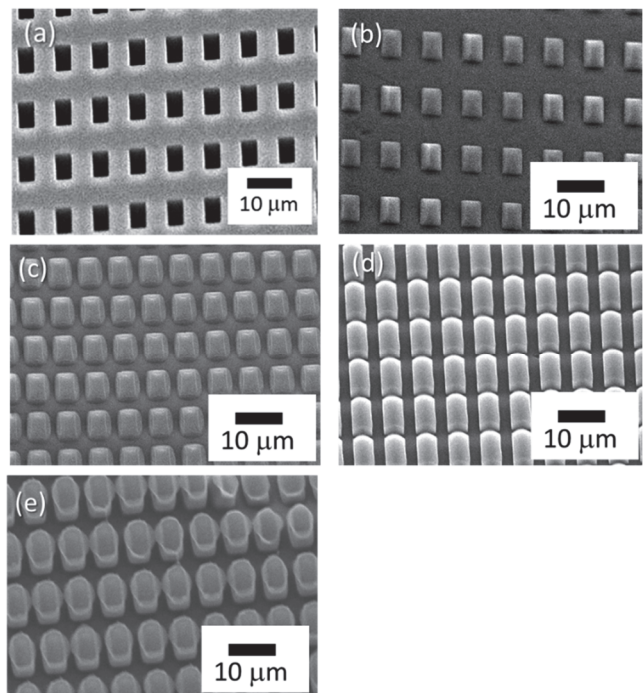


図 4 (a) スクエアパターンを有する Si モールドと押し付け圧力 12 MPa でナフィオン表面を加工した結果。加熱



温度 (b)室温、(c) 110°C (d) 140°C (e) 170°C

この図からも明らかなように、温度の上昇に伴って作製されたインプリントパターン形状が変化している。しかしながら、いずれの結果でも高いアスペクト比は得られなかった。そこで、押し付け圧力 24MPa でナノインプリントを行った結果を示す。

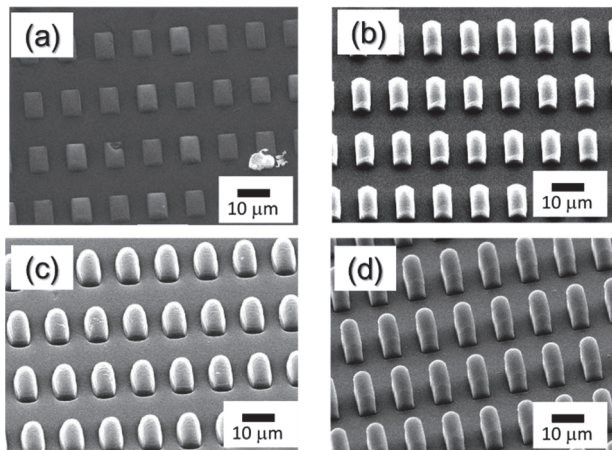


図5 押し付け圧力 24MPa でナノインプリントナフィオン表面を加工した表面 SEM 像。加熱温度 (b)室温、(c) 110°C (d) 140°C (e) 170°C (観察角 45°)

SEM 像からも明らかなように、押し付け圧力の上昇に伴って形状のアスペクト比が向上していることが明らかとなった。押し付け圧力 24MPa、加熱温度 170°C の条件においてはアスペクト比が 1 : 3 程度まで向上した。しかしながら、エッチングで得られた形状のアスペクト比は 1:5 のものも含まれていたため、次に、押し付け圧力 24MPa、加熱温度 200°C の条件について検討した。その結果を次図に示す。

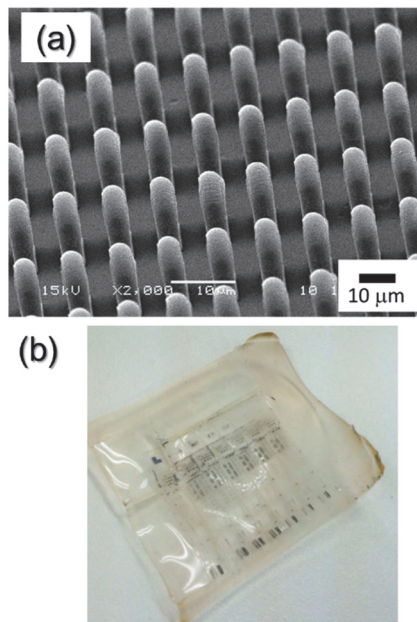


図6 押し付け圧力 24MPa でナノインプリントナフィオン表面を加工した(a) 表面 SEM 像と (b) 外観写真

図からも明らかなように、1 : 10 程度の高いアスペクト比をもったナノ構造が転写されているのがわかる。これは、ナフィオンの軟化点に近づいたために流動性が向上し、盛り度への重点が促進されたためと考えられる。一方で、外観写真からも明らかなように、ナフィオンの特徴である、透明性が失われ、茶色く変色していることがわかる。これは、170°C 以下では観測されなかった現象である。これらことから、200°C という高い加熱温度では空気中の安定性の高いナフィオンとはいえ、側鎖の熱分解温度 195°C<sup>9</sup> を上回ったために、酸化、劣化している可能性が高いことが示唆された。

そこで、われわれの作製した WO<sub>3</sub> ナノ構造体をエッチングマスクとして 300nm 下地基板を反応性イオンエッチングし加工した石英基板表面をナノインプリントモールドとして用いた場合の、ナノインプリント条件を、押し付け圧力 24MPa、加熱温度 170°C とした。

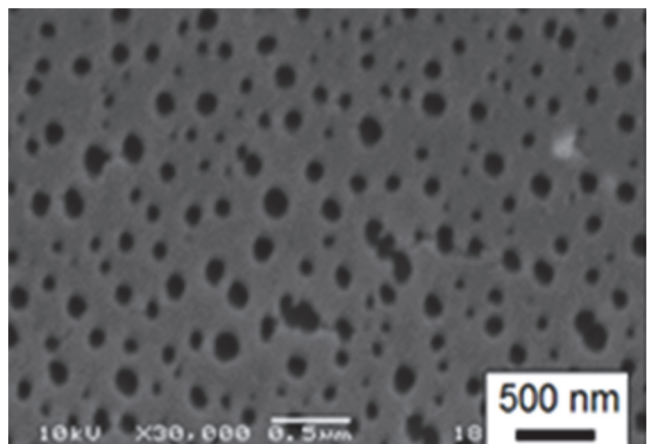


図7 押し付け圧力 24MPa 加熱温度 170°C でナノ構造体を鋳型に加工した石英基板モールドとしてナノインプリントを行ったナフィオン表面 SEM 像

表面 SEM 像による形状観察から、ナフィオン表面に 100 nm - 300 nm のサイズのナノ構造を反映した表面形状を確認した。このように、自己組織化で形成されたナノ構造体を鋳型に加工した石英基板モールドがナノインプリントプロセスに適応可能であり、且つフレキシブルデバイスとして用いることが可能な機能性材料であるナフィオン表面を塑性加工することが出来ることが実証された。

まとめ

本研究では、自己組織化によって形成される酸化ナノ構造体を鋳型として、ナノインプリントモールド製作を行った。ナノ構造作成時の焼成温度によって、平均サイズを75 nm – 250 nm の範囲で可変に調整することが出来ることも明らかとなった。また、フレキシブルデバイスに適応可能な機能性材料ナフィオンをナノインプリントプロセスで加工できることを示し、そのサイズは75 nm – 250 nm の範囲で作製したモールドでも加工可能なことが実証された。本手法は大面積に安価に簡便な方法で75 nm – 250 nm のナノインプリントモールドを作製する方法をして特許申請も行った<sup>10</sup>。

### 謝 辞

本研究に関して、SEM 観察および有益なご議論をいただきました、名古屋工業大学 種村眞幸教授に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) Yi Zhang, Jian Lu, Haoshen Zhou, Toshihiro Itoh, and Ryutaro Maeda. *J. Microelectromechanical Sys.* vol. 17, pp.1020–1027, 2008.
- 2) Y. Zhang, H. Zhou, T. Itoh, R. Maeda, “Miniaturized silicon-based direct methanol fuel cell,” *Proc. PowerMEMS*, Sendai, Japan, pp. 325–328, Nov. 2008.
- 3) Y. Zhang, J. Lu, Q. Wang, M. Takahashi, T. Itoh, and M. Ryutaro, *ECS Trans* 16 (26), Palm Springs, USA, pp.11–17, Nov. 2009.
- 4) Q. Wang, Y. Zhang, K. Miyazawa, R. Kato, K. Hotta and T. Wakahara, “Improved fullerene nanofiber electrodes used in direct methanol fuel cells,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, Nagoya, Japan, vol.159, no.1, pp.012023, Dec. 2009. DOI:10.1088/1742-6596/159/1/012023
- 5) N. Hiroshiba, E. Inoko, W. Yano, and Y. Ichikawa, “Metal–organic decomposition synthesis of tungsten oxide nanoparticles and evaluation of visible-light-driven photocatalytic ability,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.53, no.5S1, pp.05FU01, April 2014. DOI: 10.7567/JJAP.53.05FU01
- 6) J. Rossiter, K. Takashima, and T. Mukai, “Shape memory properties of ionic polymer–metal composites,” *Smart Mater. Struct.*, vol.21,

pp.112002, November 2012.

DOI:10.1088/0964-1726/21/11/112002

- 7) R. Tiwari and E. Garcia, “The state of understanding of ionic polymer metal composite architecture: a review,” *Smart Mater. Struct.*, vol.20, pp.083001, August 2011. DOI:10.1088/0964-1726/20/8/083001
- 8) K. A. Mauritz and R. B. Moore, “State of Understanding of Nafion,” *Chem. Rev.*, vol.104, no.10, pp.4535–4586, October 2004. DOI: 10.1021/cr0207123
- 9) H-Y. Jung and J. W. Kim, “Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC),” *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol.37, no.17, pp.12580–12585, September 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.121
- 10) 廣芝 伸哉, 市川 洋, 特開 2015-085549 : 自己組織化酸化ナノ粒子を用いたナノインプリント用モールドおよびその製造方法、ならびに当該モールドを用いた転写方法

=以下余白=