

平成 30 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14396

研究課題名(和文) 光学顕微鏡の回折限界を超える高規則配列ナノレンズアレイの創製

研究課題名(英文) Fabrication of ordered nanolens array for super-resolution imaging

研究代表者

菊地 竜也 (Kikuchi, Tatsuya)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60374584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高純度アルミニウムのアノード酸化によって高規則ポーラスアルミナを作製したのち、アルミナのみを化学溶解することにより、アルミニウムディンプルアレイを作製した。ナノインプリントの手法を用いてアルミニウムディンプルアレイの表面形状を紫外線硬化樹脂に転写すると、ディンプルアレイの反転形状、すなわち微小な凸レンズ構造がハニカム状に規則配列した、ナノレンズアレイを形成できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Highly-pure aluminum plates were anodized for the formation of ordered porous alumina. An ordered dimple array was obtained on the aluminum surface by dissolution of the porous alumina. The shape of the aluminum dimple array was transferred to a UV curable photopolymer by nanoimprint lithography. An ordered convex lens array, which corresponded to the negative shape of the dimple array, was obtained by the removal of curable polymer.

研究分野：アノード酸化

キーワード：アノード酸化 ポーラスアルミナ ナノレンズ ナノインプリント

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノメートルの精緻さを持つ極微小レンズ「ナノレンズ」を作製し、ナノ領域における光学現象の理解と結像メカニズムを解明する研究が脚光を浴びている。この研究過程において、ナノレンズが可視光の回折限界を超える解像度を持つ光学素子として応用できる可能性が明らかになってきた (J. Y. Lee et al., *Nature*, **460**, 498 (2009))。

しかしながら、このようなナノレンズを精緻かつ大量に形成することは、現状困難である。上述の Lee らは、有機分子の 2 次元・3 次元成長を利用したナノレンズの作製法を提案しているが、生成したナノレンズの大きさは極めて不均一であり、選択的にピックアップすることの難しさ、作製に数日かかる点も含め、これらを工業的に応用することは極めて難しいと言わざるを得ない。

申請者は最近の研究において、アルミニウムを種々の酸性水溶液中に浸漬して適切な条件下でアノード酸化を行うと、規則的な微細孔を有する酸化皮膜が生成し、アルミニウム素地にもその規則形状に対応したナノディンプルアレイが生成することを見いだした。この自己組織化ナノディンプル形成法をナノインプリント法に展開・融合することにより、精緻な平凸ナノレンズが無数に規則配列したナノレンズアレイの薄膜を作製できると予想される。

2. 研究の目的

本研究においては、アルミニウムのアノード酸化に基づく自己組織化ナノディンプルアレイ形成法とナノインプリント技術を融合することにより、高密度・高規則配列ナノレンズアレイシートを試作する技術の開発に挑戦した。「高価な装置類を用いず」「誰でも」「簡単に」規則的なナノレンズアレイを作製する本手法を開発し、回折限界を超えるナノイメージングの新しい世界を切り開くことを期待した。

3. 研究の方法

純度 5N のアルミニウム試料を電解研磨したのち、各種酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化することにより、ポーラス型アノード酸化皮膜 (ポーラスアルミナ) を作製した。アノード酸化ののち、試料をクロム酸/リン酸水溶液中に浸漬してポーラスアルミナのみを化学溶解し、ポーラスアルミナのナノ構造に対応したアルミニウムディンプルアレイを得た。

ディンプル形成アルミニウム試料の一部に自己組織化単分子膜 (SAM) を形成したのち、紫外線硬化樹脂を塗布して紫外線を照射・樹脂を重合することにより、ナノレンズアレイの作製を試みた (ナノインプリント)。試料の表面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) により観察するとともに、X 線光電子分光分

析 (XPS) を用いて試料最表面の化学分析を行った。

4. 研究成果

ポーラスアルミナ形成電解質としてアセチレンジカルボン酸、エチドロン酸、ヒ酸、リンゴ酸、硫酸水素ナトリウムなど種々の酸性水溶液を選択し、詳細なアノード酸化挙動の検討を行った。いずれの酸性水溶液中においてもポーラスアルミナが生成したが、中でもエチドロン酸を用いた定電圧アノード酸化により、サブミクロンスケールのディンプルが規則的に配列したアルミニウムディンプルアレイを容易に作製できることを見いだした。図 1 は 260 V の定電圧アノード酸化を行うことにより作製したアルミニウムディンプルアレイの AFM 像を示している。平均直径 670 nm、深さ 160 nm の精緻な曲面をもつナノスケールのディンプルが規則的に配列している様子が観察される。ディンプルアレイの規則性は水溶液濃度、温度およびアノード酸化電圧に強く依存し、アノード酸化におけるジュール熱発生の抑制と放出を促すための、水溶液の高速攪拌が重要であることがわかった。

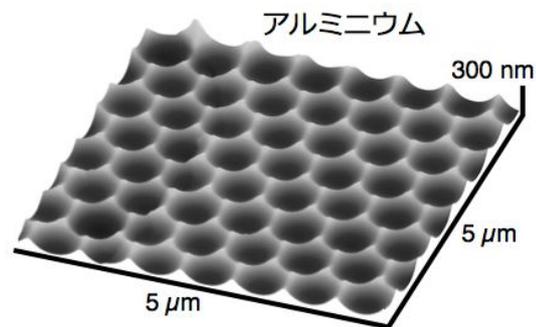


図 1 アノード酸化により作製したアルミニウムディンプルアレイの AFM 像

上述のアルミニウムディンプルアレイに紫外線硬化樹脂を用いたナノインプリントを行うと、アルミニウムと紫外線硬化樹脂との良好な密着性によって一部の樹脂が破断し、多数の欠陥部からなるナノレンズアレイが形成された。上述の問題点を解決するために、アルミニウム試料を tetradecylphosphonic acid / エタノール溶液中に浸漬してホスホン酸 SAM を表面に修飾したのち、同様のナノインプリントを行うと、破断部の無いナノレンズアレイを作製できることがわかった。図 2 は SAM 修飾アルミニウムディンプルアレイを用いてナノインプリントを行うことにより得られた紫外線硬化樹脂の AFM 像を示している。ディンプルアレイの反転形状、すなわち微小な凸レンズ構造がハニカム状に規則配列したナノレンズアレイが欠陥部無く形成されていることがわかる。複数回のナノインプリントによっても、同様のナノレンズアレイが作製できることを確認した。

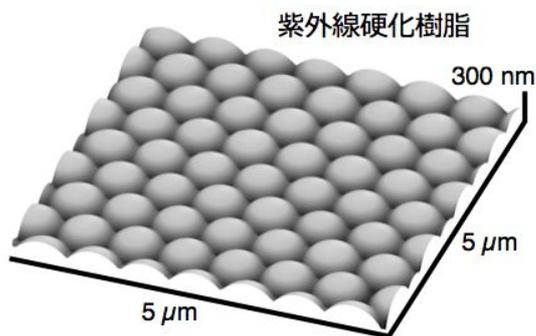


図 2 ナノインプリントにより作製したナノレンズアレイの AFM 像

ナノインプリントにより作製したナノレンズアレイの表面を XPS により測定すると、アルミニウムディンプルアレイ表面に修飾した SAM に由来する F のピークが測定された。これは、SAM 修飾の際にホスホン酸分子が複層構造を形成し、ナノインプリントによって上部の分子が紫外線硬化樹脂に転写されたためである。ナノレンズアレイ表面の F ピークの強度は、ナノインプリント回数とともに減少し、3 回目のナノインプリントによってほとんど測定されなくなった。これは、複数回のインプリントによってホスホン酸分子の複層構造の上部が取り除かれて単層構造となったためである。単層のホスホン酸分子はアルミニウム表面と強固に化学結合しているため、紫外線硬化樹脂に転写されることは無かった。また、このような複数回のナノインプリントを行っても、アルミニウムディンプルアレイおよびナノレンズアレイに欠陥部の生成などは観察されなかった。

上述のホスホン酸分子による表面汚染を抑制するために、ホスホン酸 SAM 形成試料をエタノール中に浸漬して超音波洗浄を行った。このアルミニウムディンプルアレイを用いてナノインプリントを行うと、1 回目のナノインプリントからホスホン酸分子の汚染の無いナノレンズアレイを形成できた。

以上の研究結果より、自己組織化アノード酸化とナノインプリントを融合した新規な微細加工法により、精緻なナノレンズが規則的に配列したナノレンズアレイを作製できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- 1) Kai Kawahara, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of ordered submicrometer-scale convex lens array via nanoimprint lithography using an anodized aluminum mold, *Microelectronic Engineering*, 査読有, **185-186**, 61-68 (2018)
DOI: 10.1016/j.mee.2017.10.016
- 2) Shunta Akiya, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Nanostructural Characterization of Large-Scale Porous

Alumina Fabricated via Anodizing in Arsenic Acid Solution, *Applied Surface Science*, 査読有, **403**, 652-661 (2017)

DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.243

- 3) Ryunosuke Kondo, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of self-ordered porous alumina via anodizing in sulfate solutions, *Materials Letters*, 査読有, **183**, 285-289 (2016)

DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.109

- 4) Akimasa Takenaga, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Exploration for the Self-ordering of Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Etidronic Acid, *Electrochimica Acta*, 査読有, **211**, 515-523 (2016)

DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.071

〔学会発表〕(計 20 件)

- 1) 菊地 竜也、エチドロン酸アノード酸化による高電圧・硬質・発光皮膜の作製、表面技術協会 ARS 第 34 回松島コンファレンス、2017 年
- 2) 河原 魁、アノード酸化とインプリントによる光硬化樹脂/PDMS ナノレンズアレイの作製、表面技術協会 ARS 第 34 回松島コンファレンス、2017 年
- 3) 菊地 竜也、新規な電解質を用いた多孔質皮膜の生成挙動と特性、表面技術協会 ARS 第 97 回例会、2017 年
- 4) 國本 海斗、低電圧アノード酸化によるポーラス構造の微細化挙動、表面技術協会第 136 回講演大会、2017 年
- 5) 河原 魁、アノード酸化とインプリントを用いたナノレンズアレイ作製プロセスの開発、電気化学会 2017 年秋季大会、2017 年
- 6) 河原 魁、周期配列 Al ディンプルモールドを用いたナノレンズアレイの作製、日本金属学会第 161 回講演大会、2017 年
- 7) 河原 魁、高規則 Al ディンプルの転写によるナノレンズアレイの作製、日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同夏季サマーセッション、2017 年
- 8) 國本 海斗、ポーラスアルミナはどこまで小さくなるのか、日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同夏季サマーセッション、2017 年
- 9) 池田 大樹、ミクロンスケールの大きなユニットセルをもつポーラスアルミナの作製、表面技術協会第 135 回講演大会、2017 年
- 10) 竹永 章正、エチドロン酸アノード酸化による高硬度ポーラスアルミナの作製、化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会、2017 年
- 11) 秋谷 俊太、エチドロン酸により作製したポーラスアルミナのフォトルミネッセンス、化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会、2017 年

- 12) 秋谷俊太、アセチレンジカルボン酸を用いたアルミニウムのアノード酸化、表面技術協会 ARS 第 33 回熱海コンファレンス、2016 年
- 13) 竹永章正、エチドロン酸アノード酸化皮膜のピッカース硬度に及ぼすアノード酸化条件の影響表面技術協会 ARS 第 33 回熱海コンファレンス、2016 年
- 14) Tatsuya Kikuchi, Anodizing of Aluminum in Etidronic Acid Solution, PRiME 2016, 230th ECS Meeting and 2016 Fall Meeting of ECSJ, 2016
- 15) 近藤竜之介、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた高規則ポーラスアルミナの作製、日本金属学会第 159 回講演大会、2016 年
- 16) 池田大樹、リンゴ酸を用いたアルミニウムの高電圧アノード酸化、表面技術協会第 134 回講演大会、2016 年
- 17) 秋谷俊太、ヒ酸を用いたアルミニウムのアノード酸化、表面技術協会第 134 回講演大会、2016 年
- 18) 竹永章正、エチドロン酸アノード酸化皮膜の成長挙動とピッカース硬度、表面技術協会第 134 回講演大会、2016 年
- 19) 池田大樹、エチレングリコールを用いたアルミニウムの高電圧アノード酸化、日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同夏季サマーセッション、2016 年
- 20) 近藤竜之介、金属塩水溶液を用いた高規則ポーラスアルミナの作製、日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同夏季サマーセッション、2016 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 竜也 (KIKUCHI, Tatsuya)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60374584