

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01352

研究課題名（和文）光触媒援用トランスファプリントによる酸化グラフェン積層膜の微細構造化

研究課題名（英文）Micro-structure fabrication of graphene-oxide film by photocatalytic-assisted transfer printing

研究代表者

金子 新（Kaneko, Arata）

東京都立大学・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：30347273

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化チタン層をもつスタンプを作製し、光触媒効果で離型層となる有機分子膜を分解し、離型性を促進したトランスファプリントすなわち光触媒援用トランスファプリントを試みた。Au薄膜とポリスチレンをそれぞれ転写薄膜と離型層とした実験により、離型力を1/3程度小さくしたトランスファプリントを実証した。次いで、APAHS自己組織化単分子膜を離型層とすることで、離型性を維持したままプロセス時間の短縮化を実現した。弾性率500GPa以上の酸化グラフェン（GO）ナノ粒子をAu薄膜と積層させ、トランスファプリントを応用して同積層膜を微細構造化させ、高い機械特性とセンサ材料としての有効性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では光触媒をトランスファプリント（TP）の離型処理に応用している。光触媒効果は一部の高分子加工などを除き、親水化や防汚化が主目的で、離型処理への適用例はない。提案手法は成膜性と離型性を両立させ、従来の表面改質とは異なる原理で、加工学・表面工学分野で新規性・独創性の高い知見が得られた。また、酸化グラフェン（GO）ナノ粒子をAu薄膜の強化材へ応用し、TPによる微細構造化した。グラフェンは有用な機械材料だが構造化が困難で、GOナノ粒子は機械材料としての応用例が少ない。本研究によりGOナノ粒子の新たな用途を実証でき、ナノ・マイクロ領域の加工学・材料工学で新規性の高い知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：This study demonstrated photocatalytic-assisted transfer printing. The photocatalytic-assisted transfer printing is a process, in which a thin film is transfer-printed to be a micro-pattern by using a specified glass or PDMS stamp with TiO₂ layer. The photocatalytic effect generated by UV-irradiated TiO₂ decomposed molecules of releasing layer (polystyrene or APAHS self-assembled monolayer), so that a Au thin film was easily released from the stamp and was successfully transfer-printed to a PET substrate with low releasing force. Especially, it was found self-assembled monolayer of releasing layer was preferable for this proposed process because of easily decomposed molecules. Graphene oxide (GO) nanoparticles were also micro-structured by the transfer printing and the related printing technologies. A micro-bridge of laminated thin film of Au and GO nanoparticles had better mechanical properties than that of Au thin film.

研究分野：微細加工とMEMS応用

キーワード：トランスファプリント 光触媒 微細構造 酸化グラフェン ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

トランスファプリントは表面力差によってスタンプから薄膜を基板に転写する(図1)。しかし、スタンプからの離型性が低いと、薄膜の破断や不完全な転写が生じる(Kaneko, Int. J. Automation Technology, (2015))。離型性向上は主にスタンプの表面改質(低表面エネルギー化)で達成されているが(Bavier, Microelectron. Eng., (2013))、不適切な成膜条件による膜質低下も招くため、良好な成膜条件と離型性の両立が望まれている。現状では離型性・転写性の良さからAuやCuなどの金属薄膜が主対象だが、それらの機械的特性は高くなく、MEMS用機械材料となりうる薄膜のTPが望まれる。すなわち、離型性向上と薄膜の機械特性向上が、トランスファプリントによるMEMS作製の重要課題である。

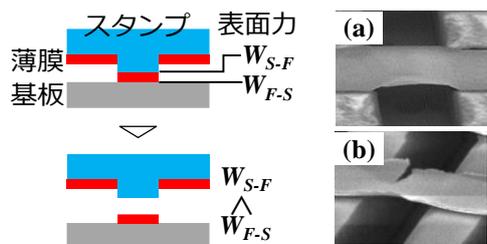


図1 トランスファプリントの原理と結果

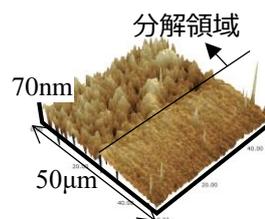


図2 光触媒によるPE分解

2. 研究の目的

本研究は大きく2つの構成となっており、以下のとおりである。

- ① 光触媒効果により離型性向上させたトランスファプリント(光触媒援用TP)
- ② 酸化グラフェンナノ粒子/Au積層膜の形成とTPによる微細構造化で、MEMS作製の課題解決を試みる。

3. 研究の方法

①では、光触媒スタンプの作製、光触媒援用TPの装置作製と実証、そして有機分子材料とプロセス条件の最適化を目的とする。酸化チタン(TiO₂)などの光触媒は、紫外線照射によって生成する酸素ラジカルで有機分子を分解する(図2)。スタンプ表面に光触媒層と有機分子層を形成し、トランスファプリント(TP)時に光触媒効果で有機分子を分解すれば、表面力が低下して薄膜は容易に離型できる(図3)。有機分子を単分子膜(SAM)にすれば、表面性状の維持と分解時間の短縮化が見込める。この光触媒援用TPの実証と基礎特性の解明を目指す。

②では、酸化グラフェンとAuの積層膜の作製、TPによる微細構造化の実証、それぞれのプロセス条件の最適化を目的とする。炭素原子シートであるグラフェンと同様に、酸化グラフェン(GO)は弾性率が500GPa以上と高く、良好な溶媒分散性によりウェット成膜が可能である。しかも、GOナノ粒子は平坦なフレーク状であるため、平坦性を維持した積層膜の作製と(光触媒援用)TPによる微細構造化が期待できる(図4)。これらの実証と基礎特性の解明を目指す。

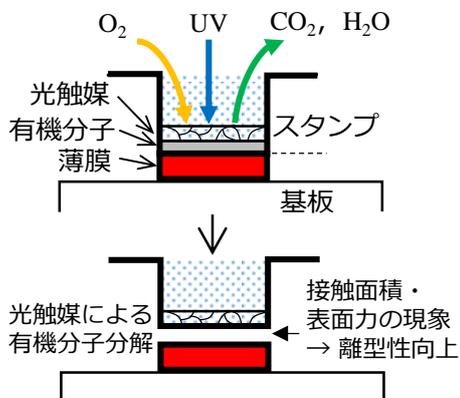


図3 本研究の概要①(光触媒援用TP)

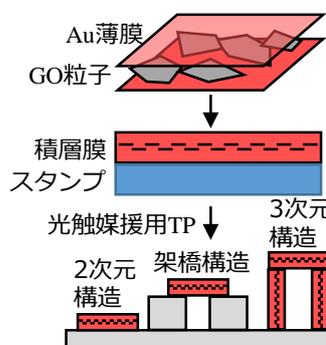


図4 本研究の概要②(GO/Au積層膜のTP)

4. 研究成果

(1) TiO₂粒子を成膜したPDMSスタンプの作製と光触媒援用トランスファプリントの実証

親水化したモールド (Si または SU-8) に TiO_2 粒子をディップコーティングで成膜する。次いで、PDMS をキャストして硬化させる。PDMS をモールドから離型すると、表面に TiO_2 が成膜されたスタンプが得られる。同スタンプに PS を厚さ 20nm になるようスピコートし、最後に転写する Au を膜厚 50nm までスパッタ成膜した。スタンプ断面を SEM で観察した結果を図 5 に示す。PDMS の表面に TiO_2 粒子層、そして PS/Au の多層膜が確認できた。

作製したスタンプを用いて光触媒援用トランスファプリントを行った。基礎特性調査のため、スタンプは微細構造のない 10mm \square のブロックとした。製作した光触媒援用 TP 装置の構成を図 6 に示す。上部の UV-LED からレンズとガラス板を通してスタンプに UV が照射できる。UV ドーズ量は 0 (未照射) と 1650kJ/cm 2 、基板温度は 80 $^\circ\text{C}$ と 150 $^\circ\text{C}$ とし、その他の条件は転写圧力 500kPa である。転写温度 150 $^\circ\text{C}$ では、UV 照射の有無に拘わらず Au 薄膜は転写できた。一方で、転写温度 80 $^\circ\text{C}$ では大きな違いが生じた。転写後の基板表面を図 7 に示す。UV 未照射では部分的に Au 薄膜が転写されたが、UV 照射した場合には Au 薄膜全体が転写された。したがって、 TiO_2 粒子の光触媒効果によって PS 膜が分解されて Au 薄膜との接触面積が減少し、結果として TP の転写性向上したと考えられる。TP した Au 薄膜表面の AFM 像を図 8 に示す。従来の TP と比較すると、Au 薄膜が比較的粗い表面となっているが、これはスタンプ表面の TiO_2 粒子列が原因と考えられるため、 TiO_2 を粒子ではなく薄膜とすることで平滑な Au 薄膜になると考えられる。

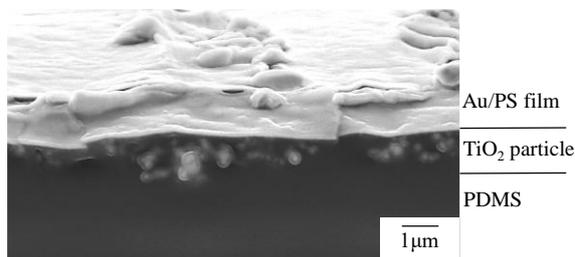


図5 作製したスタンプ (TiO_2 粒子)

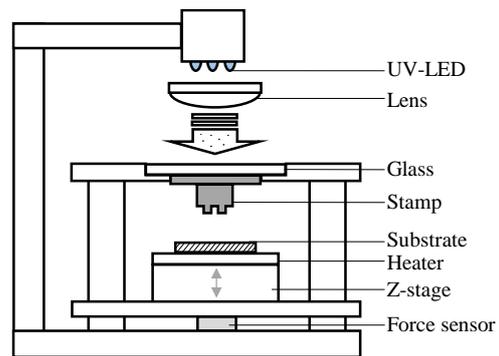


図6 光触媒援用トランスファプリント装置

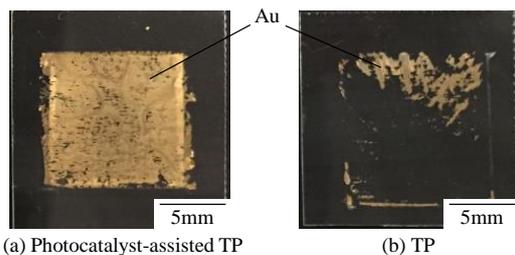


図7 光触媒援用トランスファプリントの結果

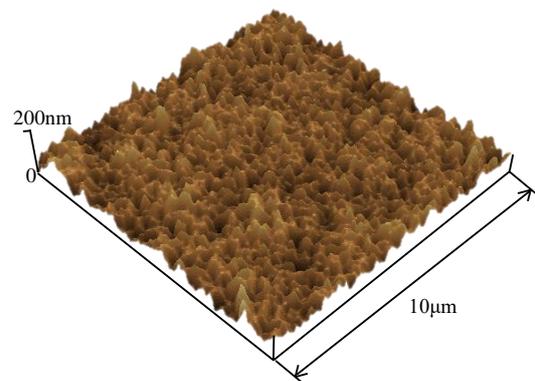


図8 トランスファプリントしたAu薄膜表面

(2) TiO_2 スパッタ膜スタンプの作製と光触媒援用トランスファプリント

基材となるガラス基板 (松浪硝子工業株式会社, S1225) に、 TiO_2 を 100nm スパッタ成膜した。前述(1)で示した TiO_2 粒子膜では Ra190nm で荒れた表面であったが、スパッタ膜では Ra0.4nm と平滑なものが得られた。UV ドーズ量は 5.8kJ/cm 2 、基板温度は 100 $^\circ\text{C}$ 、転写圧力は 500kPa とした。UV 照射した場合には Au 薄膜のほぼ全体が TP され、 TiO_2 スパッタ膜を採用したスタンプでも光触媒援用 TP が実現できた。TP 後の Au 薄膜表面の Ra は 0.4nm 程度とスタンプ同様に平滑であった。マイクロパターンを設けた TiO_2 スパッタ膜スタンプを用いた結果、図 9 に示すように幅 50 μm 、ピッチ 100 μm のラインパターンが形成できた。また、スタンプの離型時に必要な力 (離型力) を測定したところ、一般的な PDMS スタンプでの TP に比べて光触媒援用 TP での離型力は 5N 以上減少し、かつ短時間での離型できるようになった。 TiO_2 の光触媒効果によって接触面積の低下が実現できたためと考えられる。

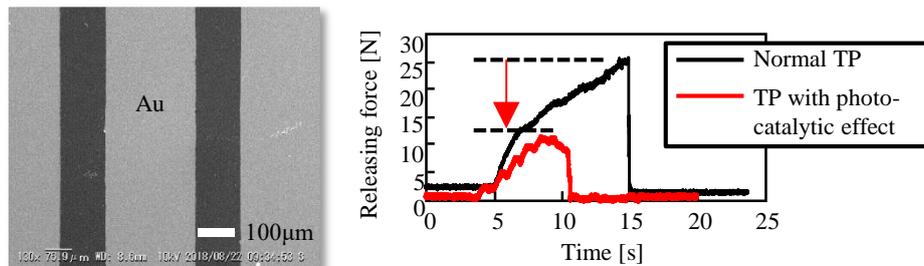


図9 TiO₂スパッタ膜スタンプでの光触媒援用トランスファプリント

(3) AHAPS-SAM を剥離層とした光触媒援用トランスファプリント

AHAPS ([3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン) のトルエン溶液を作製し、密閉容器内で TiO₂ スタンプ表面に気相成膜した。AHAPS の水接触角は 68°で、表面粗さ Ra は 0.4nm 以下と平滑だった。UV を照射して光触媒効果による AHAPS-SAM の分解を試みた結果、2.7kJ/cm² で分子分解による粗面化が確認できた。

AHAPS-SAM を剥離層とした光触媒援用トランスファプリントを行った。UV ドーズ量を 0(照射なし) と 1.8kJ/cm² の 2 種類とした。その他のトランスファプリント条件は基板温度 130°C および転写圧力 500kPa で統一し、基板は PET フィルム (ガラス転移点~150°C) を用いた。UV を照射しなかった場合には Au 薄膜はほとんど転写されず、1.8 kJ/cm² の UV 照射により Au 薄膜はほぼ全体が PET 基板にトランスファプリントされた。図 10 に示すように、ラインアンドスペース状の Au 薄膜のマイクロパターンも形成できた。Au 薄膜の端面がやや乱れているが、これはエッチングで加工したスタンプ凹凸の形状精度が低かったためであり、エッチング条件等の最適化により改善可能である。トランスファプリント可能な最小 UV ドーズ量は、AHAPS-SAM を剥離層とすると 1.8kJ/cm² であり、ポリスチレン膜を剥離層とした場合は 5.8kJ/cm² であった。したがって、AHAPS-SAM を剥離層とすることで UV ドーズ量は約 1/3 まで減少させ、プロセス時間の短縮化に成功した。

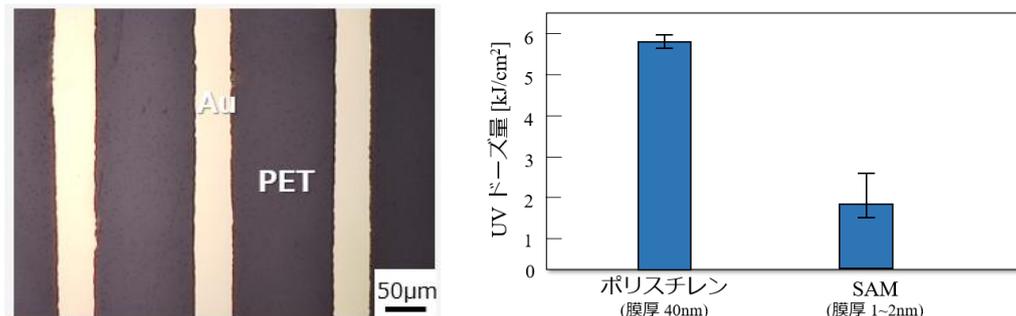


図10 AHAPS-SAMを剥離層とした光触媒援用トランスファプリント

(4) 酸化グラフェンナノ粒子の微細構造化と機械特性の調査

スタンプ上に Au/酸化グラフェン (GO) 粒子の積層膜を作製し、PET 基板に圧力 500kPa、温度 150°C、時間 10 分の条件でトランスファプリントを行った。図 11 示すように、GO 膜厚が 13nm のときは高さが約 120nm のラインアンドスペース構造が作製された。128nm のときはスタンプ表面の凹凸にならった中空の立体構造が作製された。前者のように GO の膜厚が薄いときは側壁への成膜量も少なく、凸部と側壁間で Au/GO 膜の破断が生じ、凸部上の Au/GO 膜のみ転写されてラインアンドスペース構造になったと考えられる。一方、後者のように膜厚が厚い場合は、GO に十分な強度があるため、側壁で Au/GO 膜の破断が生じず、スタンプ形状に沿った構造が作製されたと考えられる。

図 12 に示すマイクロ曲げ試験装置を用いて、Au 薄膜と Au/GO 積層膜の機械強度の測定を行った。AFM のカンチレバーを薄膜に押し付け、デジタルマイクロスコープを用いて、カンチレバーのたわみと薄膜のたわみを観察した。そのたわみからヤング率を算出した。AFM のカンチレバーにバネ定数 0.15 と 2N/m のものを利用した。カンチレバーと Au/GO 積層膜のたわみ(16μm と 12μm) から Au/GO 積層膜のヤング率は 58GPa と見積もられた。同様の試験を Au 薄膜に行ったところ 30GPa であり、GO の積層化により機械強度が向上したことが確認できた。

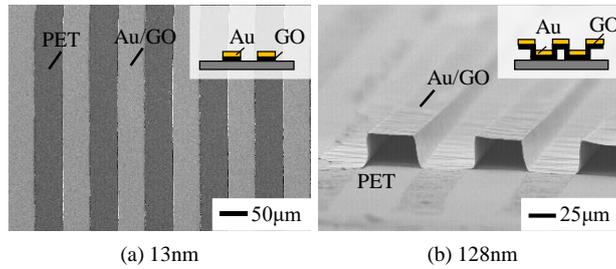


図11 酸化グラフェンナノ粒子/Au積層膜の微細構造

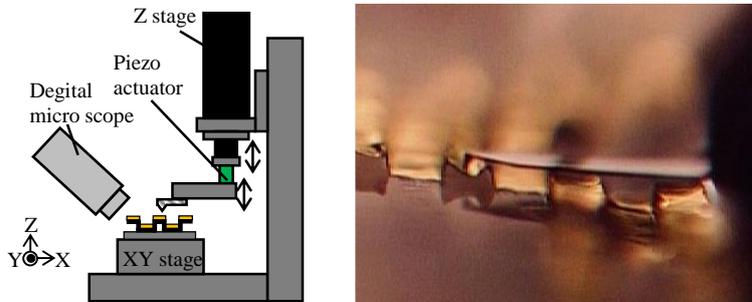


図12 Au/酸化グラフェンナノ粒子積層膜の微小曲げ試験

次に、トランスファプリントで作製した Au 薄膜の両もち梁（幅 $150\mu\text{m}$ 、長さ $300\mu\text{m}$ 、厚さ 300nm ）に、酸化グラフェン（GO）ナノ粒子のインクジェット成膜し、Au/GO 粒子の積層膜のマイクロ振動子を作製した。図 13 はインクジェット後の両もち梁（マイクロ振動子）であり、Au 表面に GO ナノ粒子膜を示す黒色の領域が確認できた。この Au/GO 粒子積層膜のマイクロ振動子を静電駆動させた結果、印加電圧 200V で最大変位に到達した。また GO ナノ粒子を積層することで、振動子が変形しにくくなることも確認された。 180V の正弦波交流電圧を印加した結果、図 14 に示すような振動特性が得られた。 6kHz 以上で振幅の減少が見られるものの、製作した微細構造が振動子として機能することを確認できた。GO ナノ粒子を積層させることで、振幅の減少しており、前述したように積層膜でヤング率が向上したことが要因と考えられる。

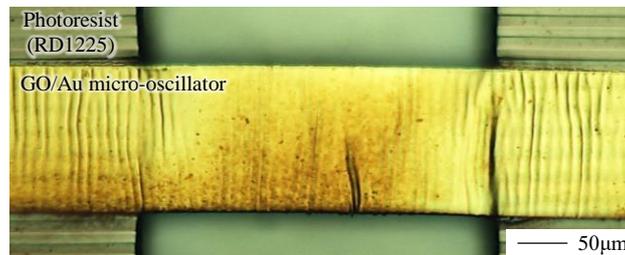


図13 Au/酸化グラフェン積層膜のマイクロ振動子

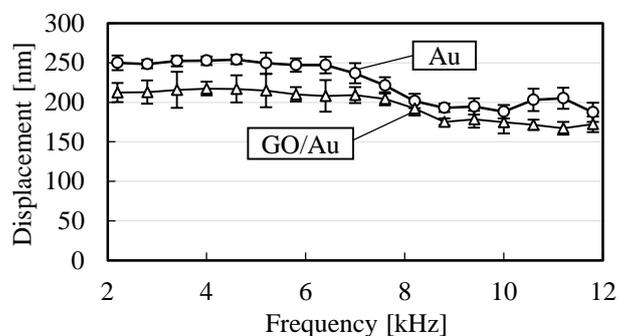


図14 Au/GOマイクロ振動子の振動特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Arata Kaneko, Taira Katayama, Shun Morishita	4. 巻 13
2. 論文標題 Micro Fabrication of Au Thin-Film by Transfer-Printing Using Atomic Diffusion Bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 810-816
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20965/ijat.2019.p0810	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 長橋和人, 金田恵輔, 小林隼人, 長谷川真之, 島義和, 金子新	4. 巻 86
2. 論文標題 プローブ型表面力測定法に関する研究（第1報）	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 93-98
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2493/jjspe.86.93	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodai Kawaguchi, Yuta Fujita, Kenta Kato, Arata Kaneko	4. 巻 14
2. 論文標題 Fabrication of poly-pyrrole membrane actuator for cell stimulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Int. J. of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 167-174
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20965/ijat.2020.p0167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 5件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Arata Kaneko
2. 発表標題 Transfer-printing of Thin-film for Micro/Nano-structure
3. 学会等名 The 22nd International Symposium on Advances in Abrasive Technology（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yohei Kato, Shogo Serizawa, Arata Kaneko
2. 発表標題 Fabrication of Nanostructured Poly-pyrrole as a Scaffold of Cultured Cell
3. 学会等名 the 8th International Conference of ASPEN (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子新, 金田恵輔, 菅原鈴子, 上田陽太
2. 発表標題 酸化グラフェンナノ粒子のパターニングに関する研究
3. 学会等名 日本機械学会・第13回 生産加工・工作機械部門講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金田恵輔, 金子新
2. 発表標題 プリント技術を応用した酸化グラフェン/Auマイクロ振動子の作製
3. 学会等名 2020年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤健太, 川口晃大, 金子新
2. 発表標題 メンブレン型PPyアクチュエータを応用した薬剤徐放システムの作製
3. 学会等名 2020年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 K. Kawaguchi, K. Kato, Y. Kato, A. Kaneko
2 . 発表標題 Fabrication of Poly-pyrrole Actuator for Bio/Micro-device,
3 . 学会等名 the TMU International Symposium: Multi-Scale Biomechanics, Nano- to Macro-scale (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 A. Kaneko, S. Morishita, K. Annou, T. Katayama, K. Kanada
2 . 発表標題 Micro-Transfer-Printing with Photocatalytic Effect and Atomic Diffusion Bonding
3 . 学会等名 The 5th Asian Symposium on Materials & Processing (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Tsuneo Kurita, Yuto Fujita, Koji Miyake, Arata Kaneko
2 . 発表標題 The relationship between growth and diffusion of electrolytic product and machining efficiency in ECμM
3 . 学会等名 ACSIN-14&ICSPM26 (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Arata Kaneko, Taira Katayama, Atsushi Kawahata, Shun Morishita
2 . 発表標題 Micro Fabrication of Au Thin-film by Transfer-printing with Atomic Diffusion Bonding
3 . 学会等名 The 17th International Conference on Precision Engineering (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 金子新
2. 発表標題 Au薄膜のトランスファプリントを応用した微細構造作製
3. 学会等名 日本溶接学会・第123回マイクロ接合研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子新
2. 発表標題 粒子膜・薄膜を利用した微細構造作製とその応用
3. 学会等名 日本材料学会・第50回生体・医療材料部門委員会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子新
2. 発表標題 トランスファプリントを利用した微細構造作製と表面力
3. 学会等名 日本トライボロジー学会・第3回表面力研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子新
2. 発表標題 トランスファプリントを利用した微細構造作製
3. 学会等名 理研シンポジウム（第13回オデマンド - マイクロ合同シンポジウム）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金田恵輔, 長橋和人, 小林隼人, 長谷川真之, 島義和, 金子新
2. 発表標題 酸化グラフェンナノ粒子の表面力とトランスファプリント
3. 学会等名 2019年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森下隼, 川畑敦士, 中村一生, 金子新
2. 発表標題 Au 薄膜のトランスファプリントにおける離型性と接着性の向上
3. 学会等名 2019年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子新, 森下隼, 片山泰良
2. 発表標題 表面機能によるトランスファプリントの転写性向上と微細構造作製
3. 学会等名 日本機械学会・第12回 生産加工・工作機械部門講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森下隼, 川畑敦士, 金子新
2. 発表標題 TiO ₂ 成膜スタンプによるAu薄膜の光触媒援用トランスファプリント
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金田恵輔, 金子新
2. 発表標題 酸化グラフェンナノ粒子のトランスファプリントと表面力による転写性評価
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Arata Kaneko	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 957
3. 書名 Micro and Nano Fabrication Technology (Part IV: Surface Micro-/Nanostructuring Using Self-Assembly of Fine Particles)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

金子研究室 http://www.comp.sd.tmu.ac.jp/kanekolab/index.html 金子研究室ホームページ http://www.comp.sd.tmu.ac.jp/kanekolab/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	武田 伊織 (Takeda Iwori) (70792266)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	諸貴 信行 (Moronuki Nobuyuki) (90166463)	東京都立大学・システムデザイン研究科・教授 (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関