

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19710106  
 研究課題名 (和文)  
 液相リソグラフィ法を基軸とする酸化物ナノテープの革新的構造制御システムの構築  
 研究課題名 (英文) Facile fabrication of metal oxide nanotape based on wet-nanocoating

研究代表者  
 藤川 茂紀 (FUJIKAWA SHIGENORI)  
 独立行政法人理化学研究所・ナノ複合構造研究チーム・チームリーダー  
 研究者番号：6033332

## 研究成果の概要：

液相ナノコーティング技術とライン鋳型を利用し、サイズと材料がナノ制御れた酸化物ナノテープの作成プロセス構築を目的とした。液相ナノコーティングとして表面ゾルゲル法を用い、各種酸化物からなるナノテープの形成に成功した。テープ厚は表面ゾルゲルサイクルの回数制御により数 nm 精度で、またテープ幅は鋳型の鋳型ラインの高さ設定によって制御によって、サブマイクロメートルから 100nm 程度の範囲内での任意制御に成功した。テープの材料組成は、ゾルゲル前駆体種やコーティングシーケンスの選定によって、多様に設計できることが明らかとした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	420,000	3,620,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：酸化物・ナノテープ・ナノコーティング・液相リソグラフィ

## 1. 研究開始当初の背景

ナノスケールのテープ状酸化物構造体は、その特異な構造からバルク系酸化物材料には見られない電気、光学、化学的特徴を有している。酸化物ナノテープの特性は、酸化物組成や、幅・厚さといったテープサイズにも大きく影響される。従って、材料組成やサイズの簡便かつ精密制御は、重要な技術課題である。しかしながら従来法は高温真空装置を利用する化学蒸着法ベースか、溶液中での結

晶成長法がほとんどであり、作成プロセスの簡便性・コスト・材料の多様性を考慮すると液相プロセスがより望ましいと考えられるが、液相プロセスではその多くが結晶成長を利用しているため、幅や厚さといったサイズ制御の自由度に限界があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、液相ナノコーティング技術と鋳型ライン構造を利用し、サイズ (幅・厚み) と材料組成のナノスケールデザインを可能

とする、液相型の酸化ナノテープ作成プロセス構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究で検討した具体的なプロセスフローを図1に示す。既に申請者は液相リソグラフィにより高アスペクト比のシリカウォール作製に成功している。これにより作製されるウォール構造を基板から脱着させるため、基板と鋳型ラインパターンとの間に、予め犠牲的ポリマー層を導入する。最終的にこの犠牲層の除去によって酸化ナノウォール構造を基板より剥離し、独立した酸化ナノテープ構造を得る。

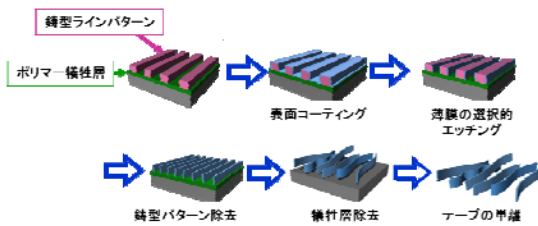


図1：液相リソグラフィ法を利用した酸化ナノテープの作製プロセス

研究初年度は、本提案の一般化を図るため、「ナノテープの形成とサイズ制御」を中心に検討を進め、2年目は、初年度で得られた知見をもとに、「テープ材料の多角化と組成制御」を行った。

### 4. 研究成果

研究初年度は、「ナノテープの形成とサイズ制御」を目標とし、

1. テープ厚の制御
2. テープ幅の制御
3. テープ単離プロセスの確立

について検討を進めた。酸化ナノテープ材料としては、 $\text{SiO}_2$ を基本材料としてプロセスの評価に注力した。

テープ厚制御は鋳型表面上の酸化ナノテープ薄膜の膜厚制御によって対応した。具体的には表面ゾルゲルサイクルの回数制御によって、数nm精度で薄膜厚の調整に成功した。テープ幅は鋳型ラインパターンの高さに対応するため、鋳型のポリマーラインパターンの高さを酸素プラズマ処理によって調整し、結果としてテープ幅をサブマイクロメートルから100nm程度の範囲内での制御に成功した。テープ剥離のために、基板と鋳型ラインパターン間にポリマー犠牲層を導入し、最終的に酸素プラズマによる分解除去でテープが基板表面上に物理的に乗っただけという状況を作り出すことができた。これを溶液に浸漬して溶液中にテープを遊離させることに成功した(図2)

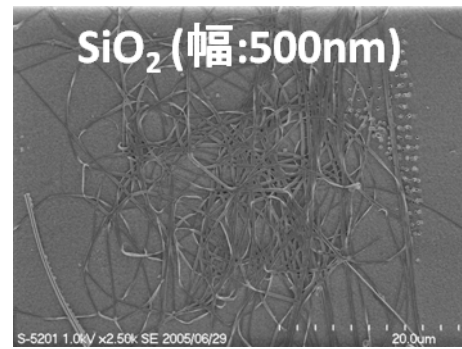


図2. 形成された $\text{SiO}_2$ ナノテープ

研究2年目は、「ナノテープ材料の多角化」を目標として、初年度ナノテープ化に成功した $\text{SiO}_2$ 以外の材料について本プロセスの適用性検討に注力した。

金属酸化ナノテープ作製法として表面ゾルゲル法を適用し、鋳型パターン表面に $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ や $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合ナノ薄膜を作成した。薄膜上面の選択的エッチングならびに鋳型除去・基板剥離処理によってこれら材料からなるナノテープ構造の形成に成功した(図3)

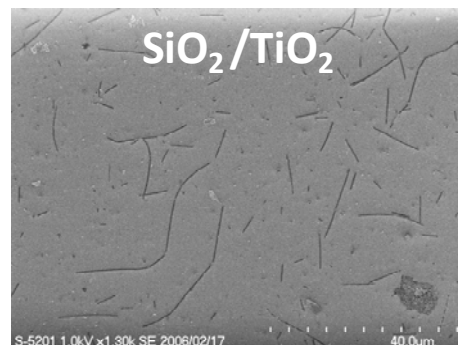
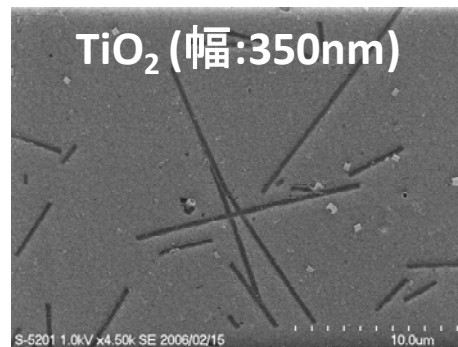


図3. 形成された酸化ナノテープ

これらの電子顕微鏡観察結果から、酸化ナノテープ種類や複合割合によって、ナノテープの構造安定性に違いが見られた。これらの結果より、液相リソグラフィ法をつかって、サイズ・材料が多様にデザイン可能とする酸化ナノテープ作成プロセスの確立に成功した。

この方法論は、金属酸化ナノテープに限らず、鋳型上に均一に薄膜形成可能なものであれば、本質

的には同様のことが達成されるはずである。本手法の一般性を確認するため、すでにこの手法を他の物質、おもに金属材料に適用し、酸化テープの場合と同様に金属のナノテープ化に成功している。今後はこれらナノテープの機能化に向けた応用展開を行いたい。

#### 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 4 件)

- ① Kubo, Wakana; Fujikawa, Shigenori., Journal of Materials Chemistry Japan., 19(15), 2154-2158, (2009), 査読：有
- ② Miyoshi, Kentaro; Fujikawa, Shigenori; Kunitake, Toyoki, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 321(1-3), 238-243, (2008), 査読：有
- ③ Takaki, Rie; Takemoto, Hiromi; Fujikawa, Shigenori; Toyoki, Kunitake, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 321(1-3), 227-232., (2008), 査読：有
- ④ Miyoshi, Kentaro; Aoki, Yoshitaka; Kunitake, Toyoki; Fujikawa, Shigenori., Langmuir, 24(8), 4205-4208, (2008), 査読：有

[学会発表] (計 15 件)

- ① 藤川 茂紀, 武本 広美, 高木 梨恵, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(I): シリカ・ポリマーコンポジットからなるナノテープの作製, 第 56 回高分子学会年次大会, 2007 年 5 月, 京都
- ② 高木 梨恵, 藤川 茂紀, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(II): シリカナノシリンダーの作成とその自己集積による超構造の形成, 第 56 回高分子学会年次大会, 2007 年 5 月, 京都
- ③ 三好 賢太郎, 藤川 茂紀, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(III): 無電解めっきを利用した金属ナノテープの作製とその形状デザイン, 第 56 回高分子学会年次大会, 2007 年 5 月, 京都
- ④ Fujikawa Shigenori, Takaki Rie, Takemoto Hiromi, Kunitake Toyoki, Fabrication of Metal Oxide Nanotapes using a Wet-nanocoating Process, 12th International Conference on Organized Molecular Films (LB12), 2007 年 7 月,

Krakow (Poland)

- ⑤ Miyoshi Kentaro, Fujikawa Shigenori, Kunitake Toyoki, Fabrication of Noble Metal Nanoline Arrays using Electroless Plating, 12th International Conference on Organized Molecular Films (LB12), 2007 年 7 月, Krakow (Poland)
- ⑥ Fujikawa Shigenori, Takaki Rie, Kunitake Toyoki, Fabrication of metal oxide nanotapes by wet-nanocoating process, 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-12), 2007 年 8 月, 福岡
- ⑦ Miyoshi Kentaro, Fujikawa Shigenori, Kunitake Toyoki, Fabrication of metal nanoline array by electroless plating, 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-12), 2007 年 8 月, 福岡
- ⑧ 藤川 茂紀, 小泉 真里, 武本 広美, 三好 賢太郎, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(II): サブ 50nm ラインアレイの多重化とピッチ制御, 第 56 回高分子討論会, 2007 年 9 月, 名古屋
- ⑨ 久保 若奈, 三好 賢太郎, 藤川 茂紀, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(III): 超高軸比を有する金属ナノテープの作製と機能性導電材料への応用, 第 56 回高分子討論会, 2007 年 9 月, 名古屋
- ⑩ 三好 賢太郎, 久保 若奈, 藤川 茂紀, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体のデザイン(II): 無電解めっきとエッチングプロセスを利用した金属ナノ構造体の作製, 第 56 回高分子討論会, 2007 年 9 月, 名古屋
- ⑪ Kubo Wakana, Fujikawa Shigenori, Kunitake Toyoki, Fabrication of Nanostructures Based on Wet-nanocoating Fabrication of Gold Nanowires with Ultrahigh Axis Ratio and Its Application to the Functionalized Conductive Materials, 2007 MRS Fall Meeting Symposium, 2007 年 11 月, Boston (USA)
- ⑫ 久保 若奈, 藤川 茂紀, ウェットナノコーティングによる金ナノフィンの作製とフレキシブル透明導電膜への応用, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 船橋
- ⑬ 久保 若奈, 藤川 茂紀, 国武 豊喜, ウェットナノコーティングを利用したナノ構造体の作製と機能化: 金ナノフィン包含透明フィルムの作製と異方的導電性を有するフレキシブル透明導電膜への応用,

第 57 回高分子学会年次会, 2008 年 5 月, 横浜

- ⑭ Fujikawa Shigenori, Miyoshi Kentaro, Kunitake Toyoki, Periodically-aligned arrays of ferromagnetic nanoring and nanofin via electroless plating and macroscopic scale, MRS fall meeting 2008, 2008 年 12 月, Boston (USA)
- ⑮ Kubo Wakana, Fujikawa Shigenori, Kunitake Toyoki, Fabrication of nanostructures based on nanocoating and lithography fabrication of gold nanofin arrays embedded in polymer film and its application for flexible, transparent anisotropic conductive film, MRS fall meeting 2008, 2008 年 12 月, Boston (USA)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

①

名称: 異方性フィルムおよび異方性フィルムの製造方法

発明者: 藤川 茂紀・久保 若奈・国武 豊喜・羽田 英夫・古谷 早苗

権利者: 独立行政法人理化学研究所・東京応化工業株式会社

種類: 公開特許公報 (A)

番号: 特許公開 2009-57518

出願年月日: 2007 年 9 月 3 日

国内外の別: 国内

②

名称: 構造体の製造方法、構造体

発明者: 三好 賢太郎・藤川 茂紀・国武 豊喜・久保 若奈・羽田 英夫・松丸 省吾・古谷 早苗

権利者: 独立行政法人理化学研究所・東京応化工業株式会社

種類: 公開特許公報 (A)

番号: 特許公開 2008-156745

出願年月日: 2008 年 7 月 10 日

国内外の別: 国内

③

名称: 構造体およびその製造方法

発明者: 藤川 茂紀・国武 豊喜・武本 広美・小泉 真里・羽田 英夫・古谷 早苗

権利者: 独立行政法人理化学研究所・東京応化工業株式会社

種類: 公開特許公報 (A)

番号: 特許公開 2009-56576

出願年月日: 2009 年 3 月 19 日

国内外の別: 国内

④

名称: 構造体およびその製造方法

発明者: 三好 賢太郎・藤川 茂紀・国武 豊喜・羽田 英夫・松丸 省吾・古谷 早苗

権利者: 独立行政法人理化学研究所・東京応化工業株式会社

種類: 公開特許公報 (A)

番号: 特許公開 2008-155357

出願年月日: 2008 年 7 月 10 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤川 茂紀 (FUJIKAWA SHIGENORI)

独立行政法人理化学研究所・ナノ複合構造研究チーム・チームリーダー

研究者番号: 60333332