

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246027

研究課題名(和文) リソグラフィを用いずにナノ構造を作るための金型製造技術の開発

研究課題名(英文) Mold making process to reproduce nano-structures without lithography technology

研究代表者

中尾 政之(Nakao, Masayuki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90242007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リソグラフィ技術を用いずに、数10nmから数 μm のピッチや高さを有するナノ構造を形成する金型製造技術を開発する。ナノ構造を形成する技術とは、具体的に、(a)金型全面に直径が可視光波長以下の針状組織を形成するためのナノワイヤの結晶成長技術、(b)上記針状組織を円錐組織に変形する成膜・エッチング技術、(c)金型全面に直径が可視光波長以下の円柱穴組織を形成するための通電孔生成を伴う陽極酸化技術、(d)上記円柱穴組織を円錐穴組織に変形する段階的なエッチング技術、(e)金型全面に球状組織を形成するための樹脂や金属の球含有のメッキ技術、などである。

研究成果の概要(英文)：This research project develops mold making processes to reproduce nano-structures with several ten nm to several μm in width or height without lithography technology.

Production technologies of nano-structures in the research are: (a) crystallization process of metal nano-wires to make a forest-like surface with needles with several hundred μm diameter of sub-wavelength of visible light, (b) deposition/etching process of the metal nano-wires to transform its shape from a needle to a cone, (c) anodization process with ion-through holes in diameter of sub-wavelength of visible light, (d) etching process to transform its hole's shape from a cylinder to a cone, (e) ball fixing process to make an iceberg-like surface in plating a metal thin film with metal or resin balls.

Molds were prototyped to reproduce the following film/surfaces: (1) DNA fixing film, (2) anti-reflecting film, (3) fuel pole film of SOFC, (4) high heat-flow boiling surface and (5) light extraction film.

研究分野：微細加工、超精密加工、創造設計、失敗学

キーワード：マイクロ・ナノデバイス 機械工作・生産工学 結晶成長 エネルギー効率化 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

樹脂やガラスの表面にナノ構造を転写する技術は、たとえば光ディスクや液晶用散乱板の製造工程で広く使われている。もちろん、この転写にはナノ構造を有する金型が必要であり、上記製品も感光性樹脂にレーザやスキャナーで光照射してパターン転写する、いわゆる“リソグラフィ”技術が用いられている。しかし、金型が液晶パネルのように1m角と大きくなると、マスクを電子線描画してさらにそれで紫外線露光して成膜・エッチングすると、工程は数10日にわたり、結局、高コストになる。この高コストは高価な半導体集積回路ならば許されても、液晶パネルの無反射膜のように、低コストであることが強く望まれている製品では許されなくなる。

一方、1995年にChouが“ナノインプリント”、すなわち幅30nm程度のパターンをシリコン上の樹脂にプレス転写し、その樹脂をマスクに用いる技術を発表してから、ナノインプリントは紫外線リソグラフィの代替技術として盛んに研究された。しかし、上記のプレス転写を行うための金型上のパターンは、高コストの電子線描画で作成しなくてはならない。しかも、金型は接触転写するため汚染されやすく、コピー金型を多数、準備しなくてはならない。たとえば、磁気ディスクのパターンドメディアはナノインプリント応用の最有力候補製品であるが、親金型からニッケルメッキで子金型・孫金型を約25型もコピーしても、金型当たりの転写枚数が1,000枚程度と少ないので、相対的に金型コストが高くなり、ディスク1枚当たり1ドル以下の目標転写コストは未だに達成されていない。

しかし、2009年頃から、製造業はナノ構造を有する製品を盛んに試作発表するようになった。たとえば、液晶パネルの無反射膜や散乱膜、自動車フロントガラス表示パネルの無反射膜、有機EL(エレクトロルミネッセンス)用の光取出し構造、燃料電池の燃料極やキャパシタの電極、細胞増殖用バイオチップ、等である。もちろん、いずれの製品も低コストを要求され、金型から樹脂へナノ構造を大量に転写することが必須になっている。しかし、金型のナノ構造をリソグラフィで作ると金型費は高額になり、これが商品化の障害になる。

2. 研究の目的

本研究では、リソグラフィ(感光性樹脂をパターン露光して2次元模様を転写する技術)を用いずに、数10nmから数 μ mのピッチや高さを有する凹凸(本申請では“ナノ構造”と呼ぶ)を形成する金型製造技術を開発する。ナノ構造を形成する技術とは、具体的に図1に示すように、(a)金型全面に直径が可視光波長以下の針状組織を形成するためのナノワイヤの結晶成長技術、(b)上記針状組織を円錐組織に変形する成膜・エッチング技術、(c)金型全面に直径が可視光波長以下の円柱

穴組織を形成するための通電孔生成を伴う陽極酸化技術、(d)上記円柱穴組織を円錐穴組織に変形する段階的なエッチング技術、(e)金型全面に球状組織を形成するための樹脂や金属の球含有のメッキ技術、などである。

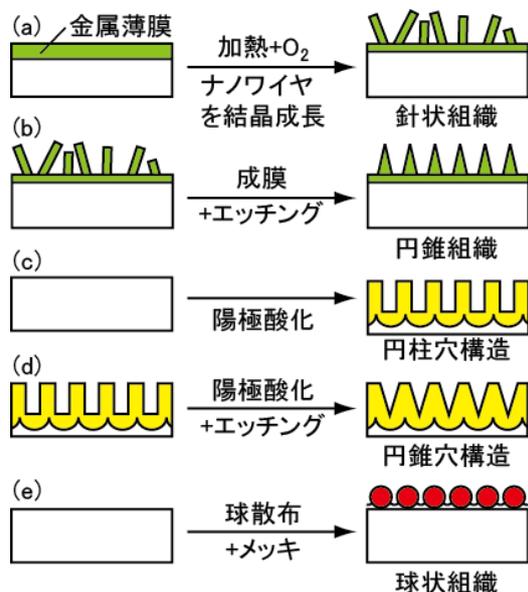


図1 リソグラフィを用いずにナノ構造を形成する

3. 研究の方法

リソグラフィを用いずにナノ構造を形成する金型製造技術として、前述の図1の5つの具体的な技術を開発する。すなわち、(a)ナノワイヤの結晶成長、(b)成膜してエッチング、(c)陽極酸化で通電孔生成、(d)段階的なエッチング、(e)球を含んだメッキである。

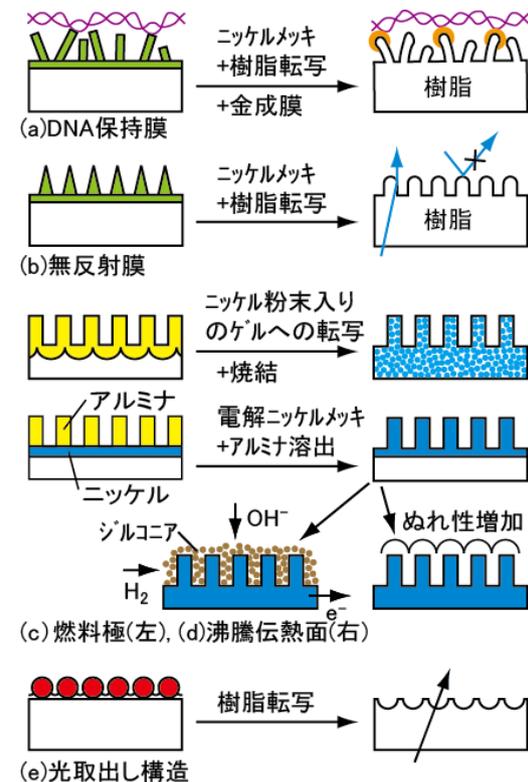
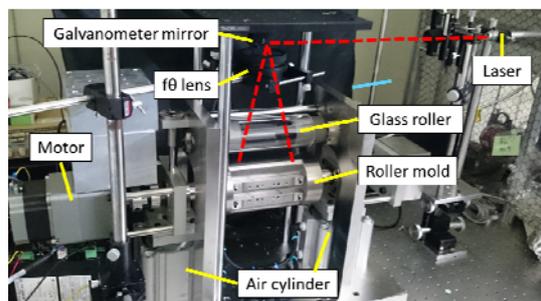
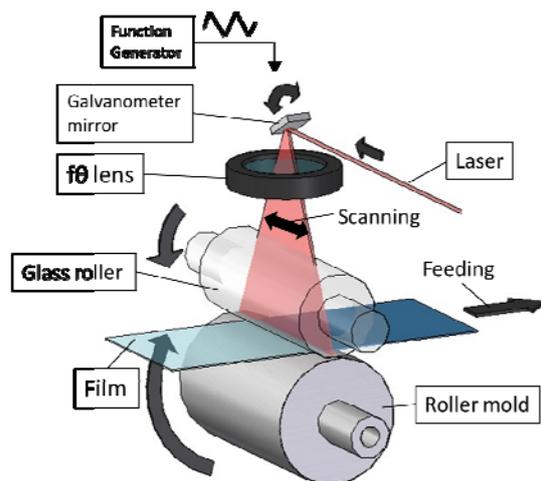


図2 ナノ構造を用いた製品例



レーザー	ファイバレーザー(最大出力 100 W, 波長 1070 nm)
ロール金型	ステンレスロール(φ100 mm)にNi電鍍金型を巻付け
ガラスロール	ホウ珪酸ガラス(φ20, 60 mm)
樹脂フィルム	アクリル(PMMA), 厚み 75 μm, T _g 90 °C

図 3 レーザで局所加熱しながらナノインプリントするロール成形装置

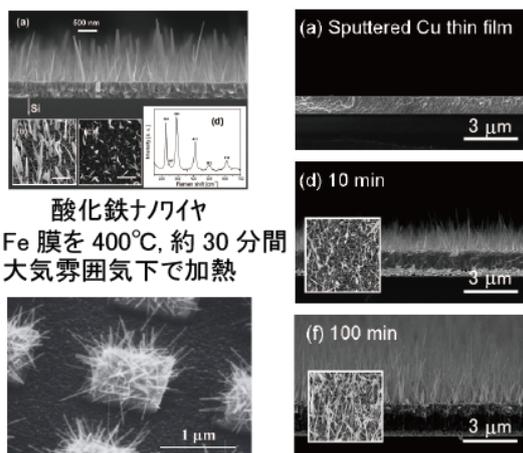
また、それぞれに対して、その金型のナノ構造を転写して評価する製品を、図 2 に記す。すなわち、(1)DNA 保持膜、(2)無反射膜、(3)燃料極、(4)沸騰伝熱面、(5)光取出し構造、である。なお、転写はナノインプリント装置(自作 1 台と市販品 1 台)でプレス転写するか、またはロール成形装置(自作 1 台、図 3 レーザ加熱形)でロール転写する。

4. 研究成果

(a) DNA 保持膜の試作

図 4 に本申請の予備実験として実施したナノワイヤの加工例を示す。基板上に薄膜成膜後に酸素を流しながら加熱すると、薄膜の金属が酸化しながら針状に成長する。それを DNA 保持膜として用いることを試みた。これはヒトの精子の染色体を伸展させ、その後に二重螺旋構造の DNA を 2 本の 1 本鎖の DNA に割って、それをナノワイヤの先に転写して伸ばしながら固定し、遺伝子を蛍光マーカ付きの測定分子で調べた。図 5 に示すように設計どおりに、金属のナノワイヤ上に 1 本鎖の DNA を固定でき、次いで蛍光マーカが基板からの背景光ノイズを、バイオの実験で用いるガラスと比べて減少させて観察できた。

しかし、申請書に記した計画では、この凸のナノワイヤをニッケルメッキで凹に転写して、それを金型にしてさらに樹脂に凸にナノワイヤを転写するはずだったが、その上に

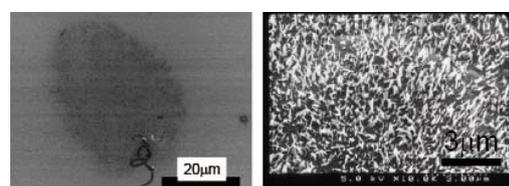


酸化鉄ナノワイヤ
Fe 膜を 400°C, 約 30 分間
大気雰囲気下で加熱

酸化タングステンのナノワイヤ
800°C, 10 分間
大気雰囲気下で加熱

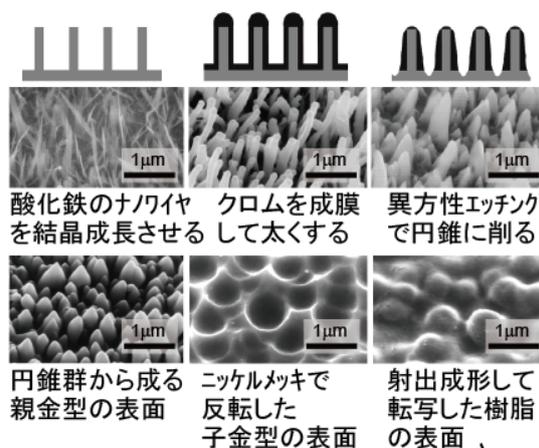
酸化銅ナノワイヤ
Cu 膜を 400°C, 100 分間
大気雰囲気下で加熱

図 4 各種のナノワイヤの加工例



遠心力でナノワイヤに押し付けた精子. 薄く影が写っているが、DNA がナノワイヤによって下にしっぼが見える 保持されている

図 5 ナノワイヤを用いた DNA 保持膜



酸化鉄のナノワイヤ 円錐群から成る親金型の表面
クロムを成膜して太くする
異方性エッチングで円錐に削る
ニッケルメッキで反転した子金型の表面
射出成形して転写した樹脂の表面

図 6 ナノワイヤから円錐群を作成し転写する工程

さらに金を成膜するプロセスで樹脂のナノワイヤの先が丸まってしまった。後述するように、無反射膜では耐摩耗膜の成膜プロセスに失敗したが、それと同じような先の丸まりの失敗であった。

(b) 無反射膜

ナノ構造で無反射膜を実現するには、たとえば、円錐林立構造のような屈折率を徐々に変化させる構造が必要になる。そこで図 6 に示すように、本申請の予備実験として、図 4 のナノワイヤ生成後にクロム成膜、異方性エッチングを行って、ナノワイヤの円柱を円錐に変えた。この金型をニッケルメッキで反転

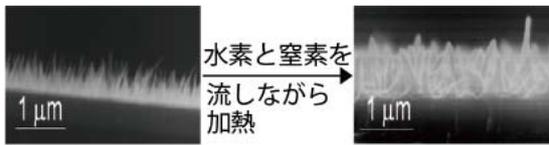


図7 還元前後の酸化鉄ナノワイヤの形状変化

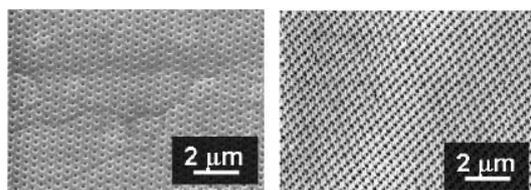
し、さらに射出成形で樹脂に転写すると、設計どおりにその樹脂表面の反射率は5%から0.5%以下と減少した。これを本申請の実験で10cm角と大きな表面に行うと、ナノワイヤの高さがばらつくことで、光が散乱して透過率が70%と減少し、表面が薄く白く見えることがわかった。

そこで、図7に示すように、ナノワイヤを成膜後に平板にプレスして高さを揃え、さらにクロム成膜せずに水素を流しながら還元して円錐に変える方法を試みたところ、転写面全面で反射率0.5%以下と透過率85%以上の両方が達成できた。

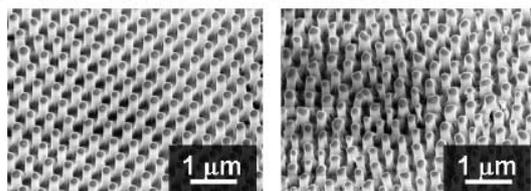
しかし、これを液晶テレビのディスプレイや自動車のフロントガラスに適用する場合、ゴミを除去するときの耐摩耗性を満足させなければならない。このために、酸化シリコンのような硬質膜を成膜したが、前述したように、ナノワイヤの先が丸まって反射率が大きくなった。樹脂を透明ゴムに変えてみたが、“雑巾”を1000回以上擦るような試験には耐えられず、いずれも試験後はナノワイヤが摩滅して光沢膜になった。加熱せずに表面だけを金属化または硬質化する方法が必要になったが、いまだ満足する解が得られていない。

(c) 燃料極

SOFC (固体酸化型燃料電池) の燃料極では、酸素イオンを伝達する酸化ジルコニウムの配線と、電子を伝達するニッケルの配線と、その接点に供給される水素や反応で生じた水を排出する配管とが必要になる。これまで



(a) 多数の突起を有するシリコン製金型によってアルミニウム表面に多数の凹みをナノインプリントする (b)(a)を陽極酸化して通電孔の中に酸化タンタルを折出させた後、回りのアルミを溶出した



(c)(b)を拡大したもの、規則正しい位置に酸化タンタルが林立している (d)ナノインプリントせずに陽極酸化して成長させると酸化タンタルは不規則に林立する

図8 酸化タンタルの円柱群

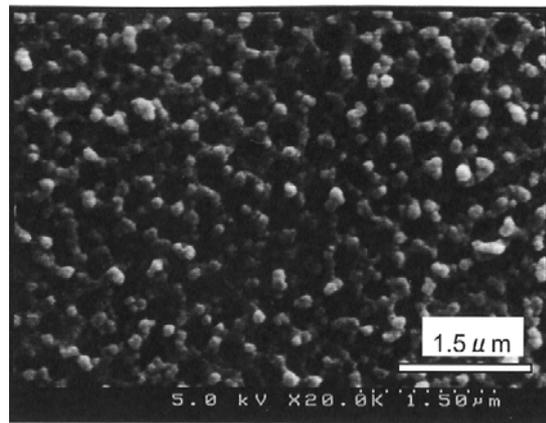


図9 酸化ジルコニウムの円柱群 (背が低く凹子群に見える)

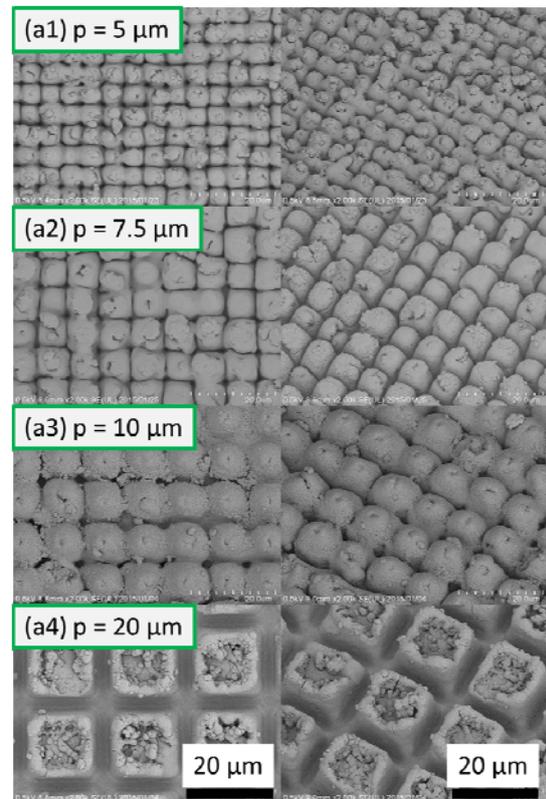


図10 酸化ジルコニウム(実際は安定化ジルコニア・イットリア(YSZ)の四角柱群

に開発されたSOFCでは、構造として、酸化ジルコニウムの粉体と、ニッケルの粉体と、それらの粉体間の隙間とを用いる。しかし従来は、2種類の粉体を混ぜてから、酸化ジルコニウムの基板に薄く塗るだけなので、粉体を連結して酸化ジルコニウムとニッケルの配線が効率的に“針千本”のようにつながって出来るわけではない。そこで本申請では、酸化ジルコニウムかニッケルの基板表面に意図的に“穴千本”を作って、その中にもう片方の粉体を刷り込む方法を試みた。

図8は本申請の予備実験として、アルミニウム基板上にナノインプリントで窪みを作ったのち、その窪みを起点に陽極酸化で通電孔を作成して”穴千本”を作った。さらに穴千本付きの酸化アルミニウムを金型にして、

穴の中に金属をメッキして転写し、”針千本”を作った。これを本申請では、酸化タンタルでなく、酸化ジルコニウムに代えて作成した。図9に示すように、酸化ジルコニウムは等間隔で生えていたが、図8に示すようにアスペクト比の高い円柱群のような構造はできなかった。

そこで“針千本”の構造が SOFC に与える影響を確かめるために、針千本をエキシマレーザ加工で実現した。図10に示すように、5から20 μm 間隔に格子状の溝を掘り、酸化ジルコニウム(実際は安定化ジルコニア・イットリア(YSZ))の四角柱群を作成した。この上にニッケルを成膜した後に加熱してニッケルの斑面を作成し、その上にニッケル粉体を塗布して SOFC を作った。粉体の直径は1 μm 程度と小さい。しかし、本実験では、酸素・水素の反応が起きる面積が5 μm ピッチの溝の試料でも1/100程度と小さくなったのにも関わらず、発電量は従来品と同等だった。配線をつなげるといって“針千本”構造の目標どおりになったことを意味する。陽極酸化膜の通電孔のピッチは1 μm 以下であり、最初の計画どおりに図9の円柱群が出来上がれば SOFC の性能もさらに向上するはずである。

(d) 沸騰伝熱面

陽極酸化膜を用いて、表面にナノインプリント(プレス)ナノ構造の凹凸を作り、それを沸騰伝熱面の発核点に応用した。図11に示すように、(a)リファレンスの基板のアルミニウム表面、(b)ナノインプリント表面、(c)陽極酸化表面、(d)ベイマイト表面を実験に用いた。大気圧で水を沸騰させると温度が100 $^{\circ}\text{C}$ になり、アルミニウム表面が酸化して網目状のアルミナ構造(ベイマイト)が出来上がった。これは陽極酸化で作った構造を破壊するので、沸騰媒体としてフッ素製不活性液体を用いた。

沸騰実験の結果を図12に示すが、(a)の処理なしのリファレンスの平滑面(a)に比べて、ベイマイト(d)、陽極酸化(c)、インプリント(b)とも小さな過熱度で沸騰し始め、熱流束も大きくなることがわかった。さらにインプリントした後にベイマイト化したものはさらに向上したが、沸騰状態を観察すると、凹凸のピッチと沸騰した泡の離脱時の大きさが同じくらいだと泡が多く発生した。離脱時の流体の流れで熱伝達も助長されることがわかったが、ナノ構造の発核条件だけでなく、マイクロ構造による泡の流体力学的な挙動条件も重要なパラメータである。

(e) 光取出し構造

本計画では、基板に粉体を取り込みながらメッキする方法を試みた。結果を図13に示すが、直径1 μm の酸化シリコンの粉体を、スルファミン酸ニッケル浴に入れて、銅板上と一緒にメッキした。10秒間だけ一緒にメッキし、その後、ニッケル浴だけで20秒間仕

上げメッキすると、それを金型にして30MPa、120 $^{\circ}\text{C}$ でポリエチレンに転写しても粉体が離脱することはなかった。また、粉体は表面張力で1層だけ吸着し、団子状にならず、設計どおりの表面が作成できた。転写した樹脂には、凹面の球面が付与されるが、そこでは有機 EL の光が全反射せず透過するので、光取出し効率は1.8倍程度になるはずである。

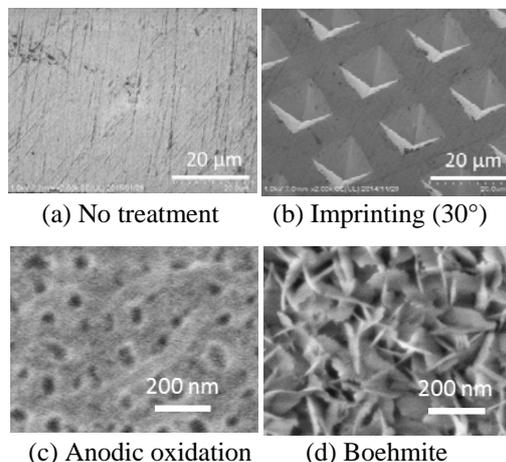
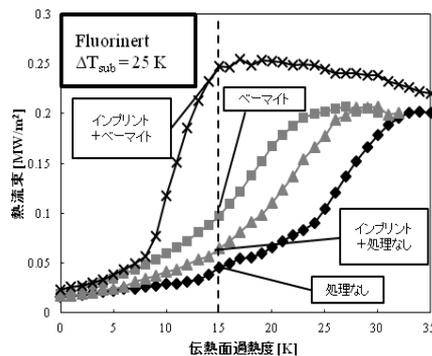
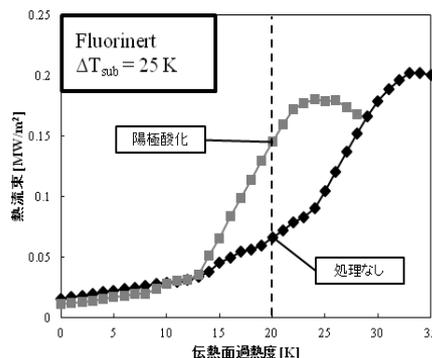


図11 沸騰伝熱面(アルミニウム)のSEM像



(a) 伝熱面過熱度を変えたときの熱流束(その1)



(b) 伝熱面過熱度を変えたときの熱流束(その2)

図12 各種の沸騰伝熱面を用いたときの熱流束

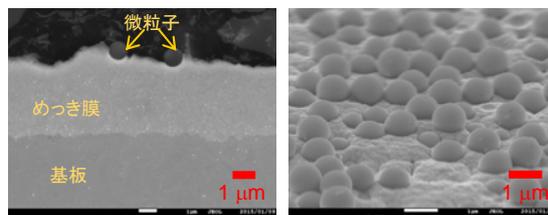


図13 粉体と一緒にメッキした光取出し膜の金型

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 6 件)

- ① K. Takahashi, K. Nagato, T. Hamaguchi, M. Nakao, High-Speed Replication of Light-Extraction Structure with Thermal roller Nanoimprinting, *Microelectron. Eng.*, 査読有, 2015, 印刷中, DOI:10.1016/j.mee.2015.03.069
- ② L. Wang, K. Nagato, S. Iwasaki, T. Hamaguchi, M. Nakao, Fabrication of through-hole membrane with anodic-alumina nanohole array, *Microelectron. Eng.*, 査読有, 141,2015,62-67, DOI:10.1016/j.mee.2015.01.037

[学会発表] (計 30 件)

- ① K. Nagato, K. Takahashi, M. Nakao, Thermal Roller Nanoimprinting –Multilayered Structures, Laser-Assisted Replication–, 14th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT), 2014/10/23, Kyoto, Japan (ANA Crown Praza Kyoto)
- ② K. Takahashi, K. Nagato, J. Wang, T. Hamaguchi, and M. Nakao, High-Speed and Low-Energy-Consumption Replication of Nanostructures with Laser-Assisted Roller Nanoimprinting, 58th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication (EIPBN), 2014/5/30, Washington DC, USA
- ③ S. Iwasaki, K. Nagato, L. Wang, Y. Li, J.-J. Delaunay, and M. Nakao, Morphology Control of Anodic Porous Alumina Using Nanoimprinting, 58th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication (EIPBN), 2014/5/28, Washington DC, USA
- ④ Ken Takahashi, Keisuke Nagato, Toshimi Sato, Daisuke Suehiro, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao, Laser-assisted roller imprinting of nanostructures with real-time monitoring of replication degree, American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting, 2013/10/22, St. Paul, Minnesota, USA
- ⑤ Yasuaki Watanabe, Keisuke Nagato, Naoki Shikazono, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao, Improvement of heat transfer coefficient of boiling surface on nanostructured metal using nanoimprinting, 26th American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting, 2012/10/24, San Diego, CA, USA
- ⑥ Keisuke Nagato, Ryota Nakabayashi, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao, High-speed shearing of multilayered light-waveguide, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE), 2012/9/19, Toulouse, FRANCE
- ⑦ Keisuke Nagato, Daisuke Suehiro, Toshimi Sato, Shota Ikeshima, Yasuaki Watanabe, Masayuki Nakao, Roller Replication of

Nano/Microstructures of Polymers, Glasses, Metals, and Ceramics, The 3rd International Conference on Nanomanufacturing (nanoMan2012), 2012/7/26, 理化学研究所, 埼玉

[その他]

ホームページ等

<http://www.hnl.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 政之 (NAKAO, Masayuki)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：90242007

(2) 研究分担者

長藤 圭介 (NAGATO, Keisuke)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号：50546231

土屋 健介 (TSUCHIYA, Kensuke)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：80345173