

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655188

研究課題名(和文)非晶質材料表面への天然素材ナノパターンの原子レベルでの超精密転写

研究課題名(英文)Atomic-scale transcription of natural nano-pattern onto glassy materials

研究代表者

吉本 護 (Yoshimoto, Mamoru)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：20174998

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)：本研究では熱ナノインプリントを利用して、天然物表面ナノ構造の原子レベル転写を検討した。酸化ガラスやアクリルなどの有機系非晶質基板を加熱しながら、サファイア単結晶鋳物の原子ステップ形状や雲母劈開面における六角形状の原子レベル天然ナノ構造パターンを有する鋳型を、基板表面上に適当な圧力で押し付けた。その結果、石英ガラス基板およびアクリル、ポリカーボネート、ポリアミドなどの樹脂基板上に、0.3nm程度の原子ステップ配列パターンを形成することに成功した。さらに、ソーダライムシリカガラス基板上に、雲母劈開面における約0.5nm間隔の周期的な凹凸パターンを転写することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated atomic-scale transcription of natural nano-pattern such as sapphire atomic step array or cleaved mica surface onto the glassy material substrates of silicate glasses or polymers. As a result, about 0.3 nm-high stepped and an atomically ultrasmooth terraced surface could be formed on these oxide or organic glassy substrates with about 5cm in width. For the flexible polymer substrates, we performed atomic-scale surface patterning with a vertical resolution of approximately 0.3 nm on the glassy thermoplastic polymer sheets of poly(methyl methacrylate) (PMMA), cyclo olefin polymers (COP), polycarbonate, and polyimide by thermal nanoimprinting using an atomically stepped sapphire template (α -Al₂O₃ single crystal).

研究分野：無機材料科学

キーワード：原子パターン ナノインプリント 天然素材 非晶質 ガラス ポリマー 精密転写 ナノ加工

1. 研究開始当初の背景

生物および無機物には、環境に優しくて人類の生活を持続可能なものにするのに貢献すると思われる多様なナノスケール物質やその設計図についての豊富なレシピが隠されている。下図1~4に示すように、自然界の中には、ナノ階段、ナノチューブ、ナノシート、ナノ配列パターンなど多様な形態のナノマテリアルが含まれている。

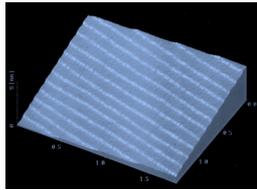


図1 サファイア基板のナノ階段構造

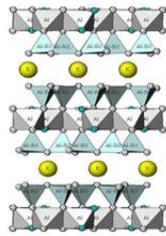


図2 雲母の層状構造

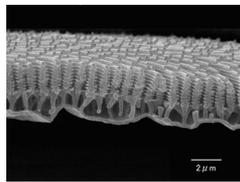


図3 モルフォ蝶の鱗粉構造

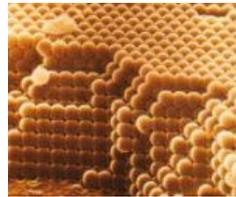


図4 オパール宝石の微細構造

一方、我々はこれまで原子レベルナノパターン鋳型（モールド）を使った熱ナノインプリント手法により、高温で軟化成形しやすい非晶質材料である酸化ガラスの表面上に、パターン転写する研究を行ってきた。この時の鋳型は人工サファイア単結晶基板の原子ステップ配列や薄膜表面のナノ凹凸パターンであった。結晶では実現できない非晶質ならではのナノ構造の構築が可能であることを見出した(下図5,6参照)。

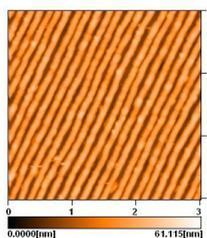


図5 ガラス上のナノ縞配列 (約100nm間隔)

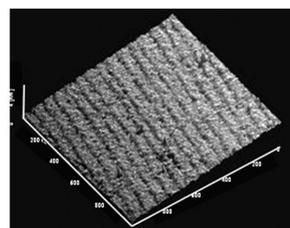


図6 ガラス上の原子ステップ (ステップ段差: 約0.2nm)

一方、ナノ加工用のナノインプリント技術においては、用いるモールド（鋳型）として電子ビームやイオンビームなどの半導体微細加工技術を用いて作製した人工的なナノパターン鋳型が大部分であった。これに対し、本研究でのナノパターン鋳型として、生物学的または自己組織的に作られた天然由来のサブナノスケールという原子レベルの鋳型パターンを使用するという試みはほとんどなかった。この点が従来報告されているナノインプリント加工による表面微細構造の形成と比較して、本研究の斬新性として挙げられる。

そこで本研究では、ガラス上だけでなく、今後多方面での応用が期待される高分子ポリマー膜も含めた非晶質基材上に、サファイア上原子ステップを含めた天然素材ナノパターンの原子レベル精密転写に挑戦し、そのための基盤要素技術を確立することにした。

2. 研究の目的

「非晶質材料表面への天然素材ナノパターンの原子レベルでの超精密転写」と題した本研究は、天然由来のナノ構造、特に表面ナノ構造に着目して、天然ナノ構造パターンをポリマーやガラスなどの非晶質材料の表面に原子レベルで精密転写できるかどうかを世界に先駆けて検討したいという動機から着想したものである。

本研究の目的は、種々の天然物の精緻な表面ナノ構造の原子レベルでの転写基盤技術の可能性を検討し、その要素技術を活かして、天然素材と人工素材とのナノ表面複合化による新素材の開発や従来にない表面高機能材料の設計に応用することをめざす。転写の基本技術としては、熱ナノインプリント工程（加熱 型押し 離型）を利用する。

3. 研究の方法

(1) ナノインプリント加工

ナノ構造作製技術としては、走査型プローブ顕微鏡や自己組織化現象を利用し原子・分子を積み上げてナノ構造を構築していくボトムアップ的な手法と、電子ビームリソグラフィやドライエッチングを使ってマクロな材料からナノ構造を作るトップダウン的な手法の二つがある。

一方、表面ナノ加工技術として1995年にChouらはナノインプリントを提案・開発した¹⁾。これは型押し成形の一つであり、図

7 に示すように、熱ナノインプリントではナノパターンを持つ鋳型（モールド）をボトムアップあるいはトップダウン的手法で予め作製しておき、ガラスやポリマーのように加熱によって容易に軟化するような材料の表面にそれを押し付けてナノパターンを転写する。

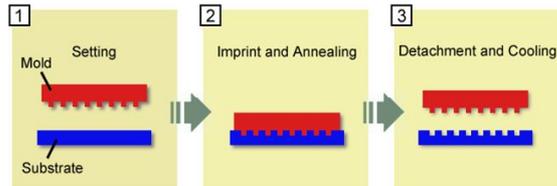


図7 熱ナノインプリント工程概略図

(2) 天然素材系鋳型と非晶質材料

希少な天然宝石であるサファイア単結晶は、人工的にも大量に工業生産され、単独で固体レーザー等に利用されるほか、板状の人工サファイアなどは青色・白色 LED の発光部材である GaN 薄膜を成長させる基板としても使われている。サファイアは六方晶系のコランダム構造（図 8）を持つ単結晶（ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）である。

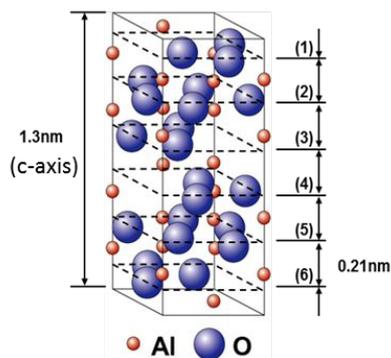


図8 サファイアの結晶単位構造（c軸長；1.3nm）

市販基板の表面は、成長させる薄膜と基板との結晶格子の整合性を良くする観点から、ある特定の結晶面が表面に出るように機械的に切断された後、研磨剤を使って鏡面仕上げされている。(0001)結晶面で切断研磨されたサファイア基板を、融点（約 2000）よりも低い約 1000 で 3 時間程度大気中熱処理すると、図 1 に示すような原子レベルで平坦な(0001)結晶面のテラスと 0.2nm 段差からなる、ナノスケールの美しい階段が形成される²⁾。

サファイア製のナノ宝石階段といえる。

サファイア(0001)基板の段差での原子配

列断面構造を図 9 に示す。0.2nm 段差は O 原子層と Al 原子層からなる 2 層分の厚みに相当している。図 8 に示すサファイアの結晶単位構造における c 軸長（1.3nm）の約 6 分の 1 である。

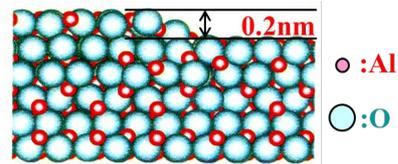


図9 サファイア(0001)基板上ナノ階段の断面構造モデル

また、天然素材鋳型として天然層状ケイ酸塩鉱物である雲母（マイカ）の劈開面（図 10）を使って、2 次元的な原子レベルドットパターンの精密転写を検討した。雲母劈開面の原子配列では SiO_4 四面体の三角形底面（ SiO_3 ）が 6 つ連結して六員環を形成し、その空隙部分が 0.52nm の間隔で配列している。

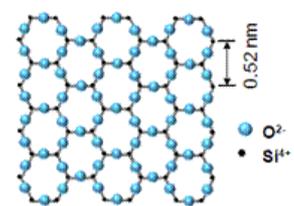


図10 雲母劈開面の原子配列模式図

一方、本研究で表面ナノパターン形成を施す非晶質材料として使用したものは、窓ガラスなどに使用されるソーダ石灰ケイ酸塩系酸化ガラス（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ）（図 11）、石英ガラス（ SiO_2 ）および有機系ガラスとして、図12にモノマー分子構造を示すような光学的に透明なアクリル樹脂（PMMA）耐水性により優れ精密光部品に適用されている透明な有機系ガラス基板であるシクロオレフィンポリマー（COP）（図13）、耐熱性機械特性にすぐれたポリカーボネート樹脂（図14）、および高耐熱性樹脂として代表的なポリイミド樹脂（図15）である。

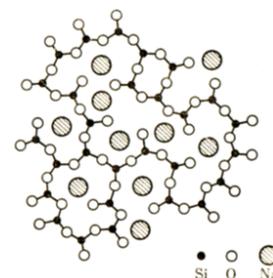


図11 ケイ酸塩ガラスの構造模式図

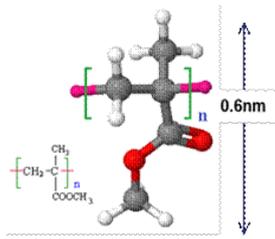


図 12 アクリル樹脂
モノマー構造

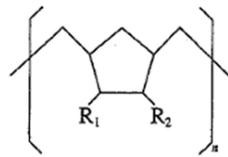


図 13 COP 樹脂の
高分子構造

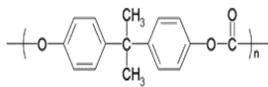


図 14 ポリカーボネートの
高分子構造

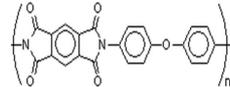


図 15 ポリイミド
の高分子構造

4. 研究成果

(1) 雲母劈開面の転写(ガラス)

上図 6 に示した 0.2 nm 段差の原子ステップソーダライムシリカガラス基板上に、天然の板状バルク雲母の劈開面を鋳型として、熱ナノインプリントを行った。図 16 は、雲母劈開面鋳型を原子ステップガラス基板上に 580 、3 MPa で 5 分間加圧し、450 まで冷却後に荷重を抜いてモールドを除去した後のインプリントガラスの表面 AFM 像である。

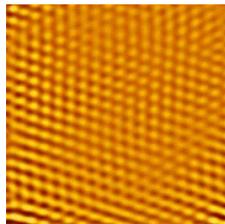


図 16 雲母劈開面鋳型を用いたナノインプリントガラスの AFM 像(10 x 10nm²)

雲母劈開面の空隙配列にもとづく約 0.5nm 周期の 2 次元凸パターンがガラス面上に観察された。一方、市販の鏡面研磨ガラス基板上に雲母劈開面モールドを使って同条件のナノインプリント加工を行った場合は、図 16 のようなパターンは見られなかった。このようにガラス面内で自然由来の 0.5nm という原子サイズの 2 次元的な凹凸パターンが転写できる可能性が示唆された。

(2) 原子段差の転写(石英ガラス)

光ファイバー素材でもあり極めて透明性

の高い酸化物ガラスの石英ガラス(SiO₂ ガラス)は、1000 以上のガラス転移温度を有し、一番耐熱性の高いガラス基板である。ここでは、高純度石英ガラス基板を、真空中(0.07Pa)、1000、加圧 1.3Mpa(10分)で、原子ステップサファイア鋳型を使った熱ナノインプリント加工をしたところ、図 17 に示すような 0.2nm 高さの原子ステップ形状を得ることができた。

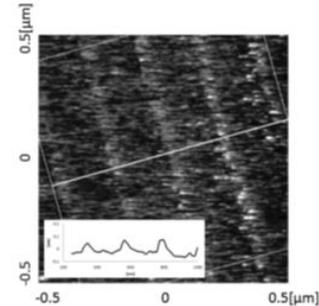


図 17 原子段差を有する石英ガラス基板の表面 AFM 像(1 x 1 μm²)と断面高さプロファイル図(挿入図)

原子段差を持つ図 17 の石英ガラスを 1000 で 3 時間の高温アニールを施すと、ガラス特有の粘性流動により段差が消えて超平坦な石英ガラスを得ることができた。

(3) 原子段差の転写(ポリマー)

アクリル樹脂などの非晶質高分子ポリマーは透明であり、有機ガラスとも呼ばれる。SiO₄四面体を構造ユニットとするケイ酸塩ガラスと違い、サブミクロン程度の長いポリマー鎖が複雑に絡み合った構造を持つ。ガラス転移温度は約 100 ~ 300 である。図 12~16 の高分子構造を持つポリマー基板上へ、それぞれのガラス転移温度付近で熱ナノインプリント加工を行い、条件を最適化することで、原子段差を有するポリマー基板を創製することができた。

図 18 は原子ステップサファイア鋳型を使ってナノインプリント(120、0.2MPa, 5分)された、約 0.3nm の原子段差を持つアクリル樹脂(PMMA)の表面 AFM 像である。

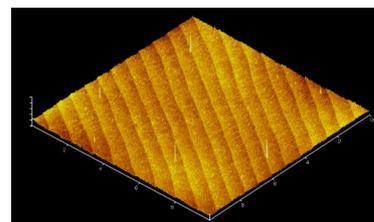


図 18 原子段差のアクリル表面 AFM 像(10 x 10 μm²)

このナノ表面形状は、1年以上の耐久性を有し、工学的にも有用であることがわかった。今後の応用展開が期待される。

図 19(a),(b)は、それぞれナノインプリント加工されたシクロオレフィンポリマー(COP)(100、0.2MPa、5分)(a)、およびポリカーボネート(150、0.2MPa、5分)(b)の表面像である。0.3nm高さの原子段差配列が明瞭に観察される。

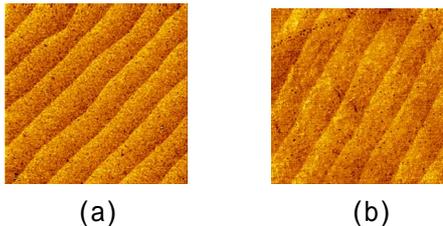


図 19 各ポリマーのインプリント後の AFM 像 ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$): (a)COP、(b)ポリカーボネート

一方、図 20 はフレキシブル基板として実用され、高耐熱性樹脂として広範囲に利用されている透明ポリイミド樹脂シートをナノインプリント加工(260、0.2MPa、5分)する前後の表面 AFM 像と断面像である。

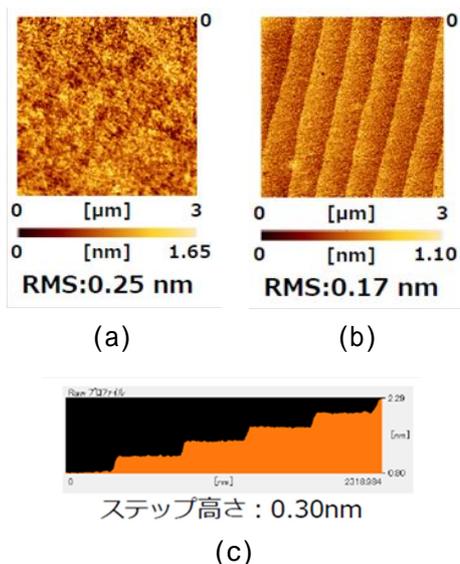


図 20 ポリイミドシートのインプリント前(a)および後(b)の表面 AFM 像 ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) と表面荒さ (RMS)、およびナノ加工されたポリイミド(b)の断面プロファイル(c)

図 20(c)より 0.3nm 高さの原子階段の配列がポリイミドシート表面上に形成されていることがわかる。

<引用文献>

S.Y. Chou, et al.: Appl. Phys. Lett.,

vol.67, (1995) pp.3114-3116

M. Yoshimoto et al, Appl. Phys.

Let.: vol.67 (1995) pp.2615-2617

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

- Geng Tan, Naoya Inoue, Tomoyuki Funabasama, Masahiro Mita, Norimichi Okuda, Junichi Mori, Koji Koyama, Satoru Kaneko, Masaru Nakagawa, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto, "Formation of 0.3-nm-High Stepped Polymer Surface by Thermal Nanoimprinting", Appl. Phys. Exp. (APEX), 査読有, Vol.7 [5] (2014) 055202(1)-(3). DOI:10.7567/APEX.7.055202
- Mamoru YOSHIMOTO, Ryosuke YAMAUCHI, Daishi SHIOJIRI, Geng TAN, Satoru KANEKO and Akifumi MATSUDA, "Room-temperature synthesis of epitaxial oxide thin films for development of nonequilibrium structure and novel electronic functionalization", J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, Vol.121 (2013)1-9. DOI:10.2109/jcersj.2.121.1
- Akifumi Matsuda, Ryosuke Yamauchi, Geng Tan, Hirokazu Nakai, Koji Koyama, Kazuhiko Sunakawa, Satoru Kaneko, and Mamoru Yoshimoto, "Anisotropic magnetization of epitaxial Ni nanogroove-arrays prepared by reduction of self-organized oxides", Appl. Surf. Sci., 査読有, Vol.259 (2012)208-212 DOI:10.1016/j.apsusc.2012.07.020

[学会発表](計14件)

- 平成 26 年 11 月 30 日、Mater. Res. Soc. Fall Meeting (USA/Boston) "Formation of 0.3 nm-High Atomically Stepped Polymer Sheets Applicable to Nanotemplate Substrates for Self-Assembly", Geng Tan, Tomoyuki Funabasama, Yasuhisa Nozawa, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto
- 平成 26 年 10 月 23 日、13th Intl Conf. on Nanoimprint and Nanoprint Tech. (ANA Hotel, Kyoto) "Nanoimprint Fabrication and Application of

- Subnano-Scale Surface-Patterned Glassy Substrates”, Geng Tan, Yasuhisa Nozawa, Tomoyuki Funabasama, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto
3. 平成 26 年 9 月 22 日、40th Int’l Conf. on Micro and Nano Eng. (Switzerland)、 “ Atomic Step Patterning onto Quartz Glass by Thermal Nanoimprint ”, Osamu Suga, Mamoru Yoshimoto, Hiroshi Hiroshima, and Masaharu Takahashi
 4. 平成 26 年 9 月 17 日、応用物理学会秋季年会(北大、札幌)、「熱ナノインプリント法による非晶質材料表面へのシングルナノパターン転写」、船迫友之、譚ゴオン、三田正弘、奥田徳路、中川勝、松田晃史、吉本 護
 5. 平成 26 年 9 月 17 日、応用物理学会秋季年会(北大、札幌)、「熱ナノインプリント法によるガラス基板表面のシングルナノパターンニングと薄膜成長制御」、野沢靖久、譚ゴオン、船迫友之、金子智、松田晃史、吉本護
 6. 平成 26 年 7 月 8 日、1st Int’l Conf. of Photopolymer Sci. and Tech. (Chiba Univ., Chiba) “ Subnanometer patterning on the surfaces of glassy substrates by thermal nanoimprint process ”, Geng Tan, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto
 7. 平成 26 年 6 月 25 日、The 8th Int’l Conf. on the Sci. and Tech. for Advanced Ceramics (Yokohama)、 “ Single-nano Surface Patterning of Glassy Materials by Nanoimprint Technique ”, T. Funabasama, G. Tan, H. Oi, M. Mita, S. Kaneko, A. Matsuda, and M. Yoshimoto
 8. 平成 26 年 3 月 18 日、応用物理学会春季年会(青学大、相模原)「熱ナノインプリント法による PMMA ポリマー表面への 0.3 nm 原子ステップの大面积転写」、譚ゴオン、井上直哉、船迫友之、三田正弘、奥田徳路、森潤一、小山浩司、中川勝、松田晃史、吉本護
 9. 平成 25 年 11 月 7 日、Int’l Microprocess and Nanotech. Conf. (Sapporo, Japan) “ Nanoimprinting of self-organized atomic scale patterns of minerals onto the oxide glass surface ”, N. Inoue, R. Yamauchi, G. Tan, D. Shiojiri, T. Funabasama, H.

- Oi, M. Mita, N. Okuda, S. Kaneko, A. Matsuda, M. Yoshimoto
10. 平成 25 年 3 月 27 日、応用物理学会春季年会(神奈川工大、横浜)「非晶質材料表面への天然素材を使ったナノインプリント パターニング」、井上直哉、譚ゴオン、大井秀雄、三田正弘、奥田徳路、松田晃史、吉本護
 11. 平成 25 年 3 月 17 日、日本セラミックス協会春季年会(東工大、東京)「天然素材をモールドとして用いたナノインプリントガラスの作製」、井上直哉、譚ゴオン、松田晃史、吉本護、奥田徳路、大井秀雄、三田正弘
 12. 平成 24 年 12 月 12 日、電気化学会ナノ・マイクロファブリケーション研究会(早大、東京)「ガラス表面の原子レベルナノインプリントパターンニング」、吉本護
 13. 平成 24 年 9 月 11 日、応用物理学会秋季年会(愛媛大、愛媛)「酸化物におけるナノ凹凸ストライプ構造の自己組織化形成と光回折特性」、山内涼輔、渋谷拓人、石橋幸成、譚ゴオン、塩尻大士、土嶺 信男、小山浩司、金子智、松田晃史、齋藤 彰、吉本護
 14. 平成 24 年 5 月 29 日、高分子学会春季年会(パシフィコ横浜、横浜)「有機薄膜デバイスの高性能化に向けた透明導電基板の原子レベル超平坦化」、松田晃史、譚ゴオン、山内涼輔、金子智、吉本護

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.yoshimoto.iem.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 護 (YOSHIMOTO Mamoru)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：20174998

(2) 連携研究者

松田 晃史 (MATSUDA Akifumi)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師

研究者番号：80621698