

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249007

研究課題名(和文) 超微細機械加工と自己組織化を併用したナノ加工技術の確立と光学機能創出への適用

研究課題名(英文) Development of nano manufacturing technology by combination of nano machining and self organization technique, and application to development of optical function.

研究代表者

吉野 雅彦 (Yoshino, Masahiko)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：40201032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、石英ガラス基板の上にサブ $\mu\text{m}$ サイズの微細金属素子を製造するための低コストで効率的な加工技術の開発を目指した。このためにまず微細切削加工実験と微細塑性加工が行える微細複合機械加工装置を開発し、また単結晶ダイヤモンド製微細型工具を開発し、その加工特性を明らかにした。さらに微細機械加工と焼鈍による自己組織化により、金属ナノドットアレイや二重ナノロッドアレイなど特異な光学特性を有する微細金属素子を作製出来ることを示した。さらに母型に加工した微細構造を熱ナノインプリント法でプラスチック膜に転写し、それをを用いたケミカルスタンプ法を提案し、金属微細素子の効率的製造法の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：This research was aimed to develop low cost and efficient manufacturing technology for metallic elements of submicrometer size on quartz glass substrates. Firstly, a combined machining device capable of nano/micro cutting and nano plastic forming was developed. Nano structured diamond tools used on the combined machining device were also developed, and those machining characteristics were investigated. Then, it was shown that metallic elements that induce unique optical properties, such as metal nanodot arrays and double nanorod arrays, can be fabricated by combination of nano/micro machining and self-organization process. In addition, thermal nanoimprinting method to transfer a nano/micro structures fabricated on a mother mold to a plastic film was developed. Chemical stamping method using the plastic mold was also proposed. It was shown that the chemical stamping method is capable for efficient production of metallic elements of nano/micro meter size.

研究分野：加工学

キーワード：超微細塑性加工 自己組織化 微細金属素子 光学機能材料 製造プロセス 微細切削加工 熱ナノインプリント

## 1. 研究開始当初の背景

【ナノ加工技術への要請】シリコンウエハや石英ガラス基板上に作成したサブ $\mu\text{m}$ サイズの微細配線や共振素子などの超微細金属素子には様々な用途が期待されている。例えばウイルスやタンパク質の迅速検出を可能にする高感度プラズモニクセンサー、レーザーラマン分光分析の感度を飛躍的に向上させるSERS基板などが検討されており、現在、国内外で多くの研究がなされている。このため、これらの微細素子を簡便かつ効率的に製造する技術が求められている。

【ナノ加工技術の現状】種々のサブ $\mu\text{m}$ サイズの金属素子を基板上に作成するにはEBリソグラフィ法が一般に利用されるが、設備・製造コストが高く生産性が低いという問題がある。そこで単純なプロセスで微細金属素子を大量に製造できる自己組織化法が注目されている。自己組織化法は安価で効率よく微細構造を作成できるという利点がある。しかし配置や形状の精度が低く、また自在な形状を作る創形能力に欠けるという弱点がある。

【先行研究1】研究代表者らは焼鈍法による自己組織化において、超微細塑性加工を援用することにより自己組織化構造を幾何学的に制御できることを明らかにした。この方法は①基板への金属薄膜生成、②超微細塑性加工による微細格子溝の加工、③焼鈍によるナノドットアレイの自己組織化、という3つの工程よりなっており、規則配列した $\phi 100\text{nm}$ 以下の金ナノドットアレイを効率的に製造することに成功している。さらに超微細塑性加工形状を調整することによりドット以外の複雑形状が作成できることが判っている。

【先行研究2】Ye等は、金属コーティング膜を様々な形状に予加工することにより自己組織化形状を制御する方法を提案し、様々な微細構造が作成した。これは自己組織化においてもサブ $\mu\text{m}$ サイズの複雑形状を自在に作製できることを示している。しかしこの方法はEBリソグラフィ法などで薄膜に微細パターンを加工する必要があり、EBリソグラフィ法に拘わる問題は解決されない。

## 2. 研究の目的

シリコンウエハや石英ガラス基板上にサブ $\mu\text{m}$ サイズの微細配線や光共振素子などの超微細金属素子を製造するための低コストで効率的な加工技術を確立する。このために

- ・超微細機械加工によりボトムアップ的過程である自己組織化形態を制御するための加工原理を明らかにする
- ・このための超微細機械加工装置および微細工具を開発し、実際の加工技術を開発する
- ・本加工技術の光学機能素子開発への応用を示す。

## 3. 研究の方法

### 3-1 超微細複合機械加工装置の開発

基板にコーティングした金属薄膜にサブ $\mu\text{m}$ レベルの微細な溝パターンを加工するための超微細複合機械加工装置の開発を行う。本装置は微細ダイヤモンド工具を試験片に押付ける超微細塑性加工に加え、工具で材料表面を擦る引掻き加工、平坦な面や溝を作る超精密切削加工を1台で行う装置である。また試験片や工具を取付け直すことなく工具を交換する機能を有する。本装置は分解能 $1\text{nm}$ および $10\text{nm}$ の小型超精密ステージを組み合わせて構成するものであり、加工力測定のための動力計、除振台、工具先端部位置決め用顕微鏡、クリーンベンチなどを備える。

### 3-2 微細工具の開発

本装置で用いる工具はそれぞれの加工法に応じて専用工具を開発する。工具素材は単結晶ダイヤモンド製とし、研磨で概形を整えたのち、微細形状が必要なものについてはFIBにより削り出す。

### 3-3 超微細機械加工と自己組織化による微細金属素子の作製

石英ガラスなどの基板にAu, Ag, Ptなどの金属をスパッターコーティングし、超微細複合加工装置の超微細塑性加工および引掻き加工により金属薄膜に種々の微細溝パターンを加工する。さらに雰囲気炉で焼鈍し金属薄膜の自己組織化を行う。生成した微細金属素子形状をSEMで観察し、微細溝パターン、焼鈍条件、基板と金属の材料組み合わせなどのプロセス条件が凝集形状に及ぼす影響を定量的に検討する。また基板に超精密切削加工、超微細塑性加工、引掻き加工などを行い、その加工痕により凝集形態を制御する方法も検討する。

### 3-4 光学機能デバイスの開発

本加工法を用い種々の形状の微細金属素子を試作し、その光学特性を評価する。また高感度プラズモニクバイオセンサーや高感度SERS基板への応用を検討する。また微細金属素子の光学特性を設計するために、金属素子周りの光電磁場の数値シミュレーション法を開発する。

## 4. 研究成果

### (1)超微細複合機械加工装置の開発：

基板にコーティングした金属薄膜にサブ $\mu\text{m}$ レベルの微細な溝パターンを加工するための既存の装置を改造し二種類の機能を有する超微細機械加工装置の開発を行った。すなわち微細ダイヤモンド工具を試験片に押付ける超微細塑性加工に加え、V型ダイヤモンドバイトにて微細溝を超微細切削加工することができる。図1に開発した装置と加工した微細溝列の例を示す。被加工材の平行度を調整

するための超精密傾斜ステージを開発し、10mm角の領域に深さ数100nmの微細溝を加工できることを確認した。

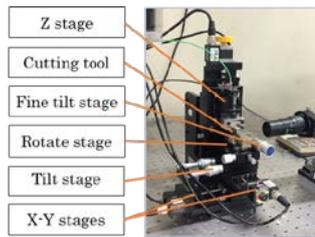


図1 開発した超微細複合機械加工装置

次いで本装置で用いる微細工具を開発した。工具素材は単結晶ダイヤモンド製とし、研磨で概形を整えたのち、微細形状が必要なものについてはFIBにより削り出した。図2に開発した微細C型突起列工具の例を示す。

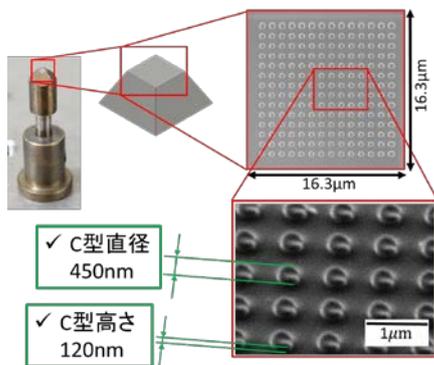


図2 製作した超微C型突起列工具

(2) 超微細機械加工による母型の作製：超精密切削加工法により超微細構造を有する母型を作製する方法を検討した。超微細切削加工法は大面積に効率的に微細加工することが可能であるが、石英ガラスを素材とした場合、ダイヤモンド工具の摩耗が速く十分な面積を加工することが困難であることが明らかになった。図3に示すように切削加工シミュレータの AdvantEdge により微細切削シミュレーションを行い、ダイヤモンド工具の石英ガラス切削時の工具摩耗速度は、WC 工具による鋼の切削に比べ5倍以上速いことが判った。

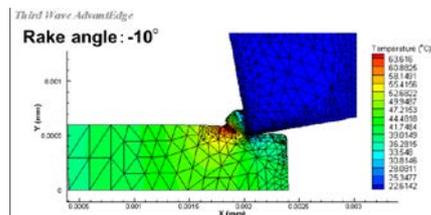


図3 石英ガラスの微細切削シミュレーション例

Ni-P コーティング膜を基板とする場合、工具摩耗は少なく、サブ $\mu\text{m}$ サイズの微細溝列を有する母型を作製すること成功した。一方、ダイヤモンド製微細型工具を用い超微細塑性加工で純アルミニウム単結晶表面に微細凹形状を多数加工する方法を試みた。図4に

作成した金型の例を示すが、種々の微細形状形状を有する大面積の母型の作製が可能であることが示された。

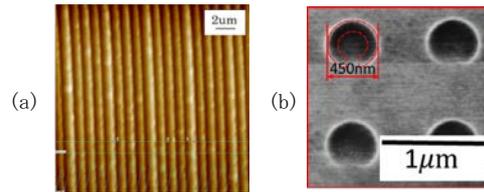


図4 作製した母型 (a)微細溝列、(b)微細C型

(3) 焼鈍による自己組織化法による光デバイスの開発：石英ガラス基板に微細溝パターンを加工したテンプレート基板を作製し、その上にAu薄膜スパッターコーティングした後、焼鈍により自己組織化により微細金属素子を作成する技術を検討した。Au薄膜に直接微細加工する方法、また凝集した金属素子の結晶構造についても検討した。それぞれの方法による金属微細構造の生成状況を比較しその特性を明らかにした。

次いで超微細塑性加工と熱デウェッティング法を利用し、微細なナノロッドアレイを作成する方法を確立した。ナノロッドアレイの上に $\text{SiO}_2$ 膜を薄くコーティングし、さらに金薄膜をコーティングした後、熱デウェッティング法で自己組織化させることにより微細な二重ナノロッドアレイを作成する方法を確立した。図5に作成したナノロッドアレイと、この屈折率の数値シミュレーション結果を示すが、屈折率が非常に小さいメタマテリアルの特性が発現する可能性があることを示した。

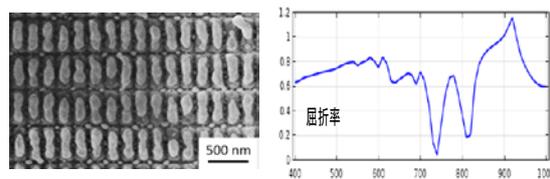


図5 作製した二重ナノロッドアレイとシミュレーションより得られた屈折率

(4) プラスチック膜への転移法：石英ガラス基板に微細素子形状を加工し、そこに金薄膜をコーティングした後熱デウェッティング法で微細素子形状に自己組織化させた後、フィルムに転写する方法を検討した。EBリソグラフィ法により微細格子溝・微細ピラーアレイを加工したテンプレート基板に金薄膜をコーティングし、熱デウェッチングでナノドットアレイを生成し、プラスチックフィルムに転移する実験を行った。図6に示すように、ほぼ転写できプラスチック膜上に金属ナノドットアレイを作製することに成功したが、ドットの転移率が問題であり、ガラス基板の製作効率やドットの転移率を総合すると現在の技術では不利であることが判った。今後

転移率の向上のための方法を検討する必要がある。

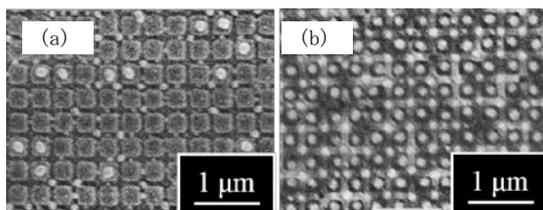


図6 金ナノドットを転移した後の(a)テンプレート基板と(b)プラスチック膜

(5)熱ナノインプリント法によるプラスチック型の作製：母型の微細構造をプラスチックフィルムに転写するための、熱インプリント装置を開発しその加工特性を検討した。加熱温度、付加する圧力の影響を明らかにし、プラスチック型の作製法を確立した。図7に開発した熱インプリント装置をCOPフィルムに転写したC型構造の例を示す。熱ナノインプリントは短時間で転写することができ、また母型から繰り返し転写できるためコスト低下に有効である。

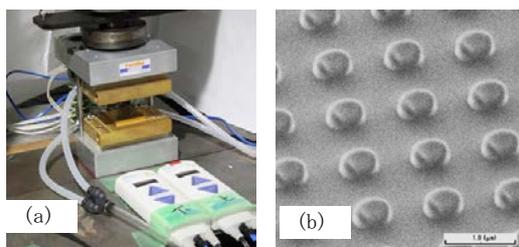


図7 (a)熱ナノインプリント装置と(b)COPフィルムに転写したプラスチック型

(6)ケミカルスタンプ法によるナノドットアレイの作製：Ar スパッターで表面を活性化させた石英基板にプラスチック型をモールドとして薬品をスタンプし、乾燥させた後、金薄膜をスパッターコーティングする方法を検討した。図8にその例を示すが、この基板を焼鈍すると薬品をスタンプした部分には細かいナノドットが、スタンプしない部分には大きなナノドットが生成することが判った。これによりスタンプのパターンによってナノドットアレイの構造を制御できることを示した。

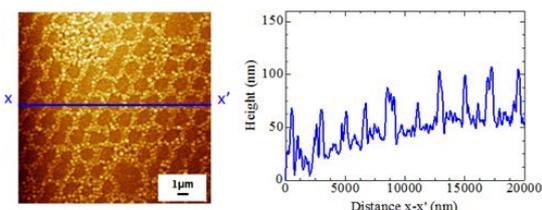


図8 ケミカルナノインプリントにより作製した構造制御ナノドットアレイとその断面プロファイル

(7)剥離法：ケミカルスタンプした石英ガラス基板に金薄膜をコーティングし、その上に接着剤等を塗布し、硬化した後剥離すること

により、選択的に基板上に金薄膜が残ることを示した。すなわち薬品がスタンプされた部分は金薄膜が剥離する為、スタンプされていない領域の形の微細金属素子が生成されることを明らかにした。本方法は効率的であり、新しい微細金属素子の製造法として有望である。今後、詳細な検討が必要である。

## 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5件)

- 1) Masahiko Yoshino, Takayuki Ueno, Motoki Terano, Nano Texturing and Self-Organization Process for Development of Optical Functional Surface, Int. J. of Automation Technology, 査読有, Vol.10 No.1, (2016), pp.41-47. doi: 10.20965/ijat.2016.p0041
- 2) Potejana Potejanasak, Masahiko Yoshino, Motoki Terano, Fabrication of Metallic Nanodot Arrays Using Nano Chemical Stamping Technique with a Polymer Stamp, Int. J. of Automation Technology, 査読有, Vol.10 No.5, (2016), pp.793-802. doi: 10.20965/ijat.2016.p0794
- 3) Masahiko Yoshino, Satoshi Nakajima, Motoki Terano, Tool wear of a single-crystal diamond tool in nano-groove machining of a quartz glass plate, Surface Topograph: Material & Property, 査読有, vol.3, No.4, (2015), doi: 10.1088/2051-672X/3/4/044007
- 4) Potejana Potejanasak, Masahiko Yoshino, Motoki Terano, and Masahiro Mita, Efficient Fabrication Process of Metal Nanodot Arrays Using Direct Nanoimprinting Method with a Polymer Mold, Int. J. of Automation Technology, 査読有, Vol.9, No.6, (2015), pp.629-635.
- 5) Zhenxing Li, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, Terano Motoki, Masahiko Yoshino, Fabrication of plasmonic nanopillar arrays based on nanoforming, Microelectronic Engineering, 査読有, 139 (2015), pp.7-12. DOI information: 10.1016/j.mee.2015.04.086

[学会発表] (計25件)

- 1) Potejana Potejanasak, Masahiko Yoshino, Motoki Terano, Masahiro Mita, A Study of Efficient Fabrication

- Method of Metal Dot Array Using the Micro Metal Forming a Polymer Mold, Proceedings of the 7th JSTP International Seminar on Precision Forging, pp.127-130, (2015)
- 2) Masahiko Yoshino, Zhenxing Li, Motoki Terano, Tadaaki Nagao, Efficient fabrication methods of various 3D nanodot array structures, proceedings of 4M/ICOMM2015, pp.393-396, (2015)
  - 3) POTEJANA Potejanasak, Masahiko YOSHINO, Motoki TERANO, Fabrication of nanodot arrays by the template thermal dewetting method using nano chemical stamp technique, proceedings of LEM21, (2015)
  - 4) Takayuki UENO, Masahiko YOSHINO, Motoki TERANO, Development of Double Layer Nano-rod Resonators by Utilizing the Templated Thermal Dewetting Method, proceedings of LEM21, (2015)
  - 5) POTEJANA Potejanasak, Masahiko YOSHINO, Motoki TERANO, Efficient Fabrication Process of A Metal Nanodot Array by Nano Chemical Stamping Method with A Polymer Mold, Proceedings of The 19th International Conference on Mechatronics Technology, B29-paper 57, (2015)
  - 6) Masahiko Yoshino, Satoshi Nakajima, Motoki Terano, Numerical simulation of tool wear in ductile mode machining of quartz glass, ICTMP2016, pp.256-363, 2/29-3/2, (2016)
  - 7) Satoshi NAKAJIMA, Motoki TERANO, Masahiko YOSHINO, Efficient Fabrication Method of Ordered Metal Nanodot Array by Transferring to Plastic Films, ICPE2016, pp.14-16, (2016)
  - 8) Masahiko Yoshino, Potejana Potejanasak, Motoki Terano, New manufacturing process of metal nanowires on a substrate by combination of chemical stamping and sputter coating, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, pp.57-61, (2016)
  - 9) Hao Shen, Motoki Terano, Masahiko Yoshino, Efficient Fabrication Process of Metallic Nanostructure for Optical Functional Surfaces, Proceedings of LEM21-2017, E16, (2017)
  - 10) 吉野雅彦, 寺野元規, 機械的微細加工を利用した光学機能表面の開発, 2015年精密工学会秋季大会シンポジウム「超精密加工による表面機能創成とその工学・医学への応用」, (2015) pp.37-40.
  - 11) 寺野元規, 吉野雅彦, 伊藤寛征, 立花繁明, 金属薄膜自己凝集過程のin-situ SEM観察, 日本顕微鏡学会 第72回学術講演会(2015)
  - 12) 李振星, Dao Duy Thang, 長尾忠昭, 寺野元規, 吉野雅彦, Fabrication of nanopillar arrays for high-performance surface enhanced Raman scattering, 日本機械学会 第10回生産加工・工作機械部門講演会, (2014)
  - 13) Potejana Potenanasak, 吉野雅彦, 寺野元規, 三田正弘, Direct nano-imprinting on Au coating layer by a polymer film mold for the templated thermal dewetting method, 日本機械学会第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, (2014)
  - 14) 中島慧, 吉野雅彦, 寺野元規, 超精密切削加工による金属ナノドットアレイ用テンプレート基板の作製, 関東学生会第54回学生員卒業研究発表講演前刷集, 講演番号405(2014)
  - 15) Potejana Potejanasak, Jermwiwat Amornrit, Aravindan Sivanandam, Motoki Terano, Masahiko Yoshino, Nano imprinting of optical metamaterial resonators on an aluminum foil, 平成27年度塑性加工春季講演会講演論文集, (2016)
  - 16) 上野貴之, 吉野雅彦, 寺野元規, 超微細塑性加工と自己組織化を用いた光機能表面の開発, 日本機械学会 2015年度年次大会講演論文集, (2015) J2220202
  - 17) 中島慧, 寺野元規, 吉野雅彦, 超精密切削加工を利用した金属ナノドットアレイの効率的製造法の検討, 日本機械学会 2015年度年次大会講演論文集, (2015) J2220203
  - 18) 吉野雅彦, 金属ナノドットアレイ作製のためのテンプレート熱デウェッティング基板の超微細切削加工, マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 30pm1-B-5, (2015)
  - 19) 吉野雅彦, 寺野元規, 石英ガラス板の延性モード切削シミュレーション, 2016年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p289-p290, (2016)
  - 20) Potejana Potejanasak, 吉野雅彦, 寺野元規, ケミカルプリントによる超微細構造の作製, 2016年度砥粒加工学会学術講演会講演論集, C13, p. 220-221. (2016)

- 21) 寺野元規, 吉野雅彦, 上野貴之, 超微細塑性加工と自己組織化を用いた光メタマテリアル用二層ロッド構造共振素子の開発, 日本機械学会 2016 年度年次大会講演論文集 J1610204, (2016)
- 22) Masahiko Yoshino, Motoki Terano, Nano Plastic Forming For Development Of Functional Surface, Proceedings of the 7th International Conference on Mechanics and Materials in Design, Albufeira/Portugal 11-15 June 2017. Editors J.F. Silva Gomes and S.A. Meguid. Publ. INEGI/FEUP (2017), PAPER REF: 6203 (*Invited Keynote Paper*)
- 23) Hao Shen, Motoki Terano, Masahiko Yoshino, Duc Phuc Truong, Fabrication of Metallic Micro Line and Space Structure by Chemical Stamping, 2017 年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 N43, pp. 863-864, (2017)
- 24) 神藤亮平, 寺野元規, 吉野雅彦, サブ $\mu$ m サイズの微細C型凸形状のホットエンボス加工, 2017 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集, E15, pp. 359-360, (2017)
- 25) Hao Shen, Masahiko Yoshino, Efficient Fabrication Process for Metallic Nanograting Combining Nanomachining and Cold Welding, 2018 年精密工学会春季大会学術講演会, (2018)

[図書] (計 1 件)

- 1) Masahiko Yoshino, Motoki Terano, Fabrication of Metallic Nanodot Arrays, Micro and Nano Fabrication Technology, (Edited by Jiwang Yan), Part of the Micro/Nano Technologies book series (MNT, volume 1), Springer, Singapore, pp.1-35, (2018), DOI: 10.1007/978-981-10-6588-0\_23-1

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉野 雅彦 (YOSHINO Masahiko)  
東京工業大学・工学院・教授  
研究者番号: 40201032

### (2) 研究分担者

松村 隆 (MATSUMURA Takashi)  
東京電機大学・工学部・教授  
研究者番号: 20199855

梅原 徳次 (UMEHARA Noritsugu)  
名古屋大学・工学系研究科・教授  
研究者番号: 70203586

長尾 忠昭 (NAGAO Tadaaki)  
独立行政法人物質材料研究機構・ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー  
研究者番号: 40267456

山中 晃徳 (YAMANAKA Akinori)  
東京農工大学・工学研究院・准教授  
研究者番号: 50542198

寺野 元規 (TERANO Motoki)  
岡山理科大学・工学部・講師  
研究者番号: 90708554

### (3) 連携研究者

山本 貴富喜 (YAMAMOTO TAKATOKI)  
東京工業大学・工学院・准教授  
研究者番号: 20322688