

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：24506
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2014～2016
課題番号：26870505
研究課題名(和文) ナノインプリントグラフォエピタキシーの基礎研究

研究課題名(英文) Basic research of nanoimprint graphoepitaxy

研究代表者

岡田 真 (Okada, Makoto)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・助教

研究者番号：60637065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はナノインプリントによって分子配向を誘起させ、かつ微細構造物を作製するプロセスであるナノインプリントグラフォエピタキシーに関する基礎研究を行ったものである。材料として光反応性高分子液晶を用い、ナノインプリントプロセス要因が分子配向に与える影響、材料の初期膜厚の影響、さらには単純なプロセスで特異な分子配向を誘起することが出来るダブルナノインプリントグラフォエピタキシーについて評価した。

研究成果の概要(英文)：Nanoimprint technology is a simple nanofabrication process that can be used to fabricate a variety of nanostructures. In addition, molecular orientation can be also induced by nanoimprinting. I have previously found that a photo-cross-linkable liquid crystalline polymer (PLCP) is reoriented by thermal nanoimprinting. I refer to the nanoimprint process that induces molecular orientation as nanoimprint graphoepitaxy. I evaluated the molecular orientation phenomena of P6CAM molecules which is a PLCP material induced by nanoimprint graphoepitaxy. Additionally, I performed double nanoimprint graphoepitaxy on P6CAM and observe the resulting molecular orientation pattern.

研究分野：ナノインプリント、ナノテクノロジー

キーワード：ナノインプリント 分子配向 ナノインプリントグラフォエピタキシー

1. 研究開始当初の背景

ナノインプリント技術は微細パターンを有する金型(モールド)を樹脂(レジスト)に押し付け、パターン転写により微細構造物を作製する技術である¹⁾。このナノインプリント技術は、モールドを引き離した後もレジスト形状が維持されるのであれば如何なる材料であっても微細加工が可能である。そのため、機能性材料をダメージレスでパターンングすることが出来る。また、配向性材料に適用することで、分子配向を有する微細構造物を容易に作製することが出来る²⁻⁵⁾。

これまでに光反応性高分子液晶に対して熱ナノインプリントを行うと、液晶分子が配向した状態で微細構造物が作製できるということを見出していった。また、通常のグラフォエピタキシーに比べ、熱ナノインプリントプロセスの方が分子配向を強く誘起させることが分かっていた。このようにナノインプリントプロセスによって分子配向を誘起させ、かつ微細構造物を作製するプロセスをナノインプリントグラフォエピタキシーと呼び、研究を行っていた。

2. 研究の目的

ナノインプリントグラフォエピタキシーによって誘起される分子配向現象の原理解明を目的として研究を行った。また、本研究を遂行する中で、ダブルナノインプリントグラフォエピタキシーというプロセスを見出し、このプロセスについても研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では材料として、光反応性高分子液晶である P6CAM⁶⁾を主に使用した。ナノインプリント装置として NM-0901HB(明昌機工(株))を使用した。モールドは電子ビームリソグラフィと反応性イオンエッチングによって適宜作製し、使用した。また、モールドを P6CAM から容易に引き離せるように、モールドは離型処理を施した。作製したパターンに対して偏光顕微鏡観察と直線偏光を用いた回折効率測定⁷⁾を行い、分子配向を評価した。回折効率測定において、分子配向を有するパターンの場合、入射直線偏光の角度を変えながら測定すると回折効率に角度依存性が現れる。一方で、分子配向を有していないパターンの場合は角度依存性が現れない。このように、作製した P6CAM パターンから得られる回折効率をプロットすることで分子配向を評価した。また、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡を用いてパターン形状を観察した。

4. 研究成果

ナノインプリントのプロセス要因である温度と圧力を変化させ、P6CAM に対してナノインプリントグラフォエピタキシーを行い、分子配向に影響が現れるのか評価した。モールドとして、ライン幅 2 μm 、ピッチ 4 μm 、深さ 200nm の凹型ラインアンドスペース

(L&S)パターンを有するモールドを用いた。まずは温度を 165 に固定し、圧力を 10~30MPa の範囲で変化させてナノインプリントグラフォエピタキシーを行い、回折効率測定を行った。その結果、いずれの圧力であっても P6CAM 分子は配向し、また配向度に大きな変化は見られなかった。次に、圧力を 15MPa に固定し、温度を 125~165 の範囲で変化させてナノインプリントグラフォエピタキシーを行った。温度を変化させた場合も圧力変化時と同様に分子配向に影響はなかった。以上の結果、ナノインプリント圧力と温度は P6CAM 分子配向に大きな影響を与えないことが分かった。しかし、材料によってはナノインプリントグラフォエピタキシーの温度が分子配向に影響を与えることが分かっており、本研究期間終了後も引き続きこの材料について評価する予定である。また、P6CAM の初期膜厚が分子配向に与える影響について評価した。ライン幅 2 μm 、ピッチ 4 μm 、深さ 200nm の凹型ラインアンドスペース(L&S)パターンモールドを用い、膜厚が約 300nm と約 500nm の P6CAM に対してナノインプリントグラフォエピタキシーを行った。そして、回折効率測定と酸素ガスを用いた反応性イオンエッチング(O₂ RIE)を交互に繰り返すことで深さ方向の分子配向を評価した。その結果、初期膜厚 300nm の場合は O₂ RIE を 2 分行うと分子配向を示す回折効率の角度依存性がほぼ消えてしまったのに対して、初期膜厚 500nm では 6 分間エッチングを行った後も回折効率の角度依存性が得られた。また、O₂ RIE によってパターンが消失しているのではなく、試料全体がエッチングされるためエッチング後であっても P6CAM パターンは存在していることを原子間力顕微鏡により確認した。これらの結果は、P6CAM 分子が配向している領域は初期膜厚 500nm の方が初期膜厚 300nm より深いことを示している。このように、ナノインプリントグラフォエピタキシーによって P6CAM を分子配向させる際には P6CAM の初期膜厚もプロセス要因として考える必要があることが分かった。

ナノインプリントプロセスでは、熱や光などで転写材料が軟化するのであればナノインプリントで作製したパターンに対して再度ナノインプリントを行うことが出来る。ナノインプリントグラフォエピタキシーの場合、同一サンプル上に 2 回プロセスを行うことで分子配向が 2 回誘起され、特異な分子配向パターンが形成されるのではないかと考えた。このようなダブルナノインプリントグラフォエピタキシープロセスを P6CAM に適用し、分子配向を評価した。図 1 にダブルナノインプリントグラフォエピタキシーのプロセス図を示す。まずフラットな P6CAM 基板上に 1 回目のナノインプリントグラフォエピタキシーを行い、L&S パターンを作製する(図 1-(1)、(2))。次に、作製した L&S パターンに対してモールドパターンが垂直になるよ

うに設置し、2 回目のナノインプリントグラフォエピタキシーを行う(図 1-(3))。今回は 1 回目、2 回目共に L&S パターンを有するモールドを用いた。そのため、結果的に単純な L&S パターンが得られる(図 1-(4))。

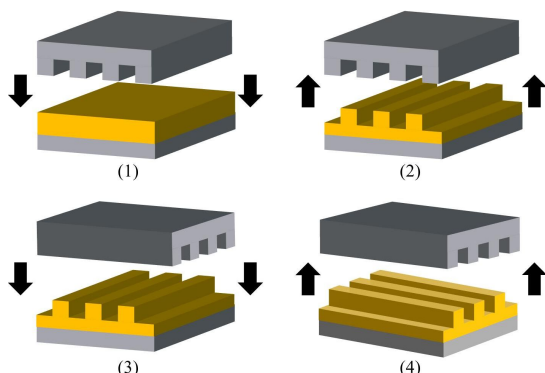
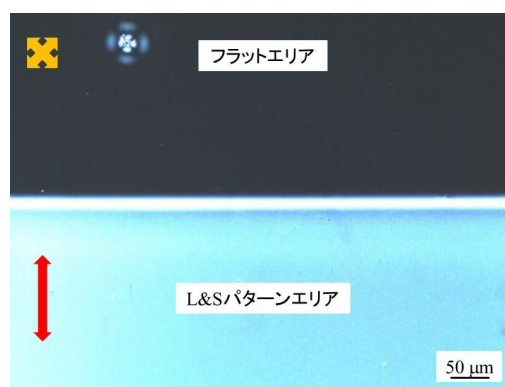


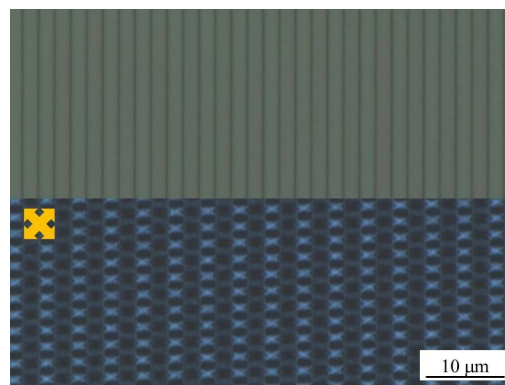
図 1 ダブルナノインプリント
グラフォエピタキシープロセス図

図 2(a)に 1 回目のナノインプリントグラフォエピタキシーで作製された P6CAM パターンのクロスニコル下偏光顕微鏡写真を示す。写真中のオレンジ色矢印は偏光子と検光子の向きを示し、赤色矢印は作製された P6CAM ラインの方向を示す。P6CAM の場合、ランダム配向であれば暗視野に、一定方向に配向していれば明視野となる。ナノインプリントグラフォエピタキシーを 1 回行うことで L&S パターンエリアは明視野となっており、P6CAM 分子が配向していることが確認できる。また、ナノインプリントグラフォエピタキシーによってパターンが形成されないエリア(フラットエリア)は暗視野のままであり、P6CAM 分子は配向していない。図 2(b)にダブルナノインプリントグラフォエピタキシー後の P6CAM パターンの偏光顕微鏡写真を示す。写真上部はオープンニコル、写真下部はクロスニコルで観察したものである。ダブルナノインプリントグラフォエピタキシーによって単純な L&S パターンが形成されているが、その内部にはドット状の分子配向パターンが形成されている。これはダブルナノインプリントグラフォエピタキシーによって分子配向が 2 回誘起された結果だと考えられる。このように非常に簡便なプロセスで特異な分子配向パターンを単純な微細液晶構造物内に発現させることが出来ることが分かった。

以上のように、ナノインプリントグラフォエピタキシーに関する研究を遂行し、P6CAM の分子配向における適切なプロセス条件や初期膜厚による影響、特異な分子配向を発現させる条件などが分かった。今後は他の有機材料への展開、さらには有機材料だけでなく無機材料に適用可能か検討を行う予定である。



(a)



(b)

図 2 ダブルナノインプリントグラフォエピタキシーによって作製した P6CAM パターンの偏光顕微鏡写真
(a)1 回目のナノインプリント後の P6CAM パターンと(b)2 回目のナノインプリント後の P6CAM パターン

<引用文献>

1. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3114 (1995).
2. J. Wang, X. Sun, L. Chen, L. Zhuang, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 166 (2000).
3. H. W. Li and W. T. S. Huck, *Nano Lett.* **4**, 1633 (2004).
4. D. Cui, H. Li, H. Park, and X. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 2404 (2008).
5. Z. Hu and A. M. Jonas, *Soft Matter* **6**, 21 (2010).
6. E. Uchida and N. Kawatsuki, *Macromolecules* **39**, 9357 (2006).
7. H. Ono, A. Emoto, N. Kawatsuki, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1359 (2003).

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 2 件)

M. Okada, R. Fujii, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Depth

analysis of molecular orientation induced by nanoimprint graphoepitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 040302 1-4 (2017), 査読有り. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.040302>

M. Okada, "Nanoimprint Graphoepitaxy for Molecularly Oriented Nanofabrication", J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有り, accepted.

[学会発表](計 20 件)

M. Okada, Y. Haruyama, H. Ono, and N. Kawatsuki, "Nanoimprint graphoepitaxy for molecularly oriented nanofabrication", The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology 2017(国際学会、招待講演), 幕張メッセ(千葉県千葉市), 2017/6/27, 発表確定

岡田真、藤井良輔、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、「ナノインプリントグラフィオエピタキシー分子配向の深さ方向分析」
2017年第64回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市) 2017/3/15、15a-423-2

M. Okada, R. Fujii, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui "Simplified double nanoimprint-graphoepitaxy using L&S and flat pattern molds" The 15th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology 2016(国際学会、招待講演), Braga, Portugal, 2016/9/27, invited poster No. 4.04

M. Okada, R. Fujii, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Examination of depth profile of molecular orientation in L&S pattern fabricated by nanoimprint-graphoepitaxy" The 15th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology 2016(国際学会), Braga, Portugal, 2016/9/27, ポスター No. 4.45

M. Okada, R. Fujii, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Evaluation of molecular orientation induced by simplified double nanoimprint-graphoepitaxy" The 42nd International Conference on Micro and Nano Engineering 2016(国際

学会), Vienna, Austria, 2016/9/21, ポスターNo. Wed-A4-40

M. Okada, R. Fujii, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Depth analysis of molecular orientation induced by nanoimprint-graphoepitaxy" The 42nd International Conference on Micro and Nano Engineering 2016(国際学会), Vienna, Austria, 2016/9/21, ポスターNo. Wed-A4-51

岡田真、谷口雄亮、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二「ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによる分子配向現象」
応用物理学会 次世代リソグラフィ技術研究会ワークショップ 2016(招待講演)、東京工業大学 蔵前会館(東京都目黒区) 2016/7/7、招待ポスターNo. P-25

M. Okada, Y. Taniguchi, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Molecular orientation evaluation of negative-tone and positive-tone photo-cross-linkable liquid crystalline polymer pattern fabricated by nanoimprint-graphoepitaxy", The 60th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication 2016(国際学会), Pittsburgh, USA, 2016/6/1, ポスターNo. P68

岡田真、谷口雄亮、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二、「ナノインプリントグラフィオエピタキシーによって作製した液晶高分子ネガ型及びポジ型パターンの分子配向観察」,
2016年第63回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大(東京都目黒区) 2016/3/19、19p-S224-6

岡田真、谷口雄亮、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二、「ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによって作製した液晶高分子パターンの分子配向評価」,
2016年第63回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大(東京都目黒区) 2016/3/19、19p-S224-7

M. Okada, Y. Taniguchi, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Evaluation of Molecular Orientation of Photo-Cross-Linkable Liquid Crystalline Polymer in 200 nm-Line and Space Pattern by Measuring Diffraction Efficiency",

28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2015(国際学会), 富山国際会議場(富山県富山市), 2015/11/13, ポスターNo. 13P-11-75

M. Okada, Y. Taniguchi, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Double nanoimprint-graphoepitaxy for localized liquid crystalline molecular orientation in imprinted pattern", The 14th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology 2015(国際学会), Napa, USA, 2015/10/23, ポスターNo. P-N.14

M. Okada, Y. Taniguchi, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Localized liquid crystalline molecular orientation in line and space pattern fabricated by double nanoimprint-graphoepitaxy", The 41st International Conference on Micro and Nano Engineering 2015(国際学会), The Hague, The Netherlands, 2015/9/23, ポスターNo. Wed-A-p33

岡田真、谷口雄亮、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二「ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによる液晶分子の局所配向」, 2015年 第76回 応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市) 2015/9/16、16p-4E-10

M. Okada, R. Hosoda, Y. Taniguchi, Y. Haruyama, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Temperature dependence of molecular orientation of liquid crystalline polymer induced by nanoimprint-graphoepitaxy", The 59th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication 2015(国際学会), San Diego, USA, 2015/5/27, ポスターNo. P11-03

岡田真、細田理沙、谷口雄亮、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二「液晶高分子へのナノインプリントグラフィオエピタキシー」, 2015年 第62回 応用物理学会春季学術講演会、東海大学(神奈川県平塚市) 2015/3/11、11p-B2-8

M. Okada, R. Hosoda, M. Kondo, Y. Haruyama, T. Sasaki, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Evaluation of molecular orientation in liquid

crystalline polymer structure fabricated by nanoimprinting", The 13th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology 2014(国際学会), ANA クラウンプラザホテル京都(京都府京都市), 2014/10/23, ポスターNo. 23P-4-77

M. Okada, R. Hosoda, M. Kondo, Y. Haruyama, T. Sasaki, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Material dependency of liquid crystalline polymer's molecular orientation by nanoimprint-graphoepitaxy", The 40th International Conference on Micro and Nano Engineering 2014(国際学会), Lausanne, Switzerland, 2014/9/24, ポスターNo. P4-24-Wd

岡田真、細田理沙、近藤瑞穂、佐々木友之、春山雄一、小野浩司、川月喜弘、松井真二「回折効率測定による光反応性高分子液晶微細パターンの分子配向評価」, 2014年 第75回 応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学(北海道札幌市) 2014/9/20、20p-A13-7

M. Okada, R. Hosoda, M. Kondo, Y. Haruyama, T. Sasaki, H. Ono, N. Kawatsuki, and S. Matsui, "Molecular orientation of imprinted nm-order pattern of photo-cross-linkable liquid crystalline polymer", The 58th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication 2014(国際学会), Washington DC, USA, 2014/5/28, ポスターNo. P12-03

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 真 (Okada, Makoto)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・助教

研究者番号：60637065