

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05274

研究課題名(和文)環境ガス交換のための分子流生成用ナノ貫通孔付自立薄膜の創出

研究課題名(英文)Creation of molecular flow devices for environmental gas exchange by self-standing thin films with nano through holes

研究代表者

川田 博昭(Kawata, Hiroaki)

大阪公立大学・大学院工学研究科・客員研究員

研究者番号：90186099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：100nm程度のナノパイプ内では大気圧で気体分子はパイプの壁に衝突しながら輸送される分子流となる。ナノパイプからなるフィルターは環境用のガス交換素子となる。これに必要な微細貫通孔付樹脂薄膜を作製する新規インプリントプロセスを開発した。水溶性ポリマーを犠牲層とするプロセス、低温熱インプリントプロセス、微細パターンのアスペクト比を増大できるインプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスを開発した。これにより直径0.5 μm 、厚さ1 μm の自立アクリルフィルムを直径5mmにわたり作製した。さらに自立樹脂膜作製技術を利用して機械的な伸縮によりピッチ可変なグレーティングを用いた光学素子も作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

直径100nm程度のナノパイプからなるフィルターは気体分子のながれは大気圧下でも分子流となり部屋の圧力によらず高密度の気体を選択的に排出できる環境素子となる。このようなフィルターを汎用樹脂で作製するために必要なプロセスの開発を行なった。直径500nm、厚さ1 μm の貫通孔付アクリルのフィルターを作製した。これにより分子流フィルター実現の基本プロセスを確立した。さらに機械的にピッチ可変なグレーティングを有する光学素子も作製し、その動作を確認した。

研究成果の概要(英文)：In nano pipes around 100nm diameter gas molecules are transported while colliding with the pipe walls, and gas flow becomes the molecular flow. Filters made of nano pipes can be applied in environmental gas exchange devices. For obtaining nano pipe filters, we have developed a new imprint process for fabricating porous resin films with fine through-holes. We have developed a water-soluble sacrificial layer process, a low-temperature thermal imprint process, and an imprint-photolithography hybrid process, by which the aspect ratio of fine patterns can be enhanced. As a result, a free-standing acrylic film with a diameter of 0.5 μm and a thickness of 1 μm was produced over a diameter of 5 mm without damage. In addition, we also fabricated an optical device using pitch variable grating by applying the mechanical stress using the self-supporting resin film fabrication technology.

研究分野：微細加工を用いた素子作製

キーワード：ナノ貫通孔 ナノインプリント 樹脂薄膜 分子流

1. 研究開始当初の背景

(1) 大気圧近傍での気体分子の平均自由行程が 70 nm 程度の超微細貫通孔を有する自立薄膜では孔内の気体分子は孔内の壁と衝突しながら移動する分子流となり、圧力差によらず高濃度の気体を低濃度の方に輸送できる分子流フィルターとして利用できる。[1] このような微細貫通孔付き自立薄膜は半導体プロセスを駆使すれば作製可能であるが、大面積のものを作製することは難しく、コストも大変高価なものとなる。このため汎用の環境デバイスの作製として利用できる微細貫通孔付き自立薄膜の新規プロセスが必要である。

(2) 微細パターン付きモールドを樹脂薄膜に押し込んで樹脂薄膜に微細パターンを形成するインプリントプロセスによりナノサイズの微細パターンを樹脂薄膜に作製できるが、インプリントプロセスで微細貫通孔付き自立薄膜を大面積に破損なく作製することは確立していない。

2. 研究の目的

(1) インプリント法を用いて貫通孔付き自立樹脂薄膜を作製し、環境デバイスとして利用できるデバイスの作製プロセスを確立する。

(2) 作製した微細貫通孔付き自立薄膜の気体の輸送特性の測定し、通常の気体分子同士が衝突しながら移動する粘性流から分子流までの気体の輸送特性を測定する。

3. 研究の方法

ナノインプリントを用いて貫通孔付き自立樹脂薄膜を作製するには、まず支持基板上的樹脂薄膜にモールドを押し込むナノインプリントプロセスで樹脂薄膜に微細パターンを形成してから、次にその微細パターン付き樹脂薄膜を支持基板から取り外す必要がある。この場合ナノインプリントプロセスでは樹脂薄膜が支持基板に強く密着しているが、パターンングされた樹脂薄膜を基板から取り外すときには基板との密着力がほぼ無い状態にしないと自立薄膜の破損が起きる。この相反する要求を満足するため水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール薄膜を犠牲層としたプロセスを開発した。[2] 微細孔の底面に残る樹脂残膜を除去するためインプリントとフォトリソグラフィのハイブリッドプロセスを開発した。これらの新プロセスを用いて微細貫通孔付き自立薄膜を大面積に破損なく作製する。

4. 研究成果

(1) 低温熱インプリント法の開発

プロセス簡便化のため市販のポリエチレンテレフタレートフィルム(PET、厚さ 75 μm)上にポリビニルアルコールフィルム(PVA、厚さ 25 μm)をラミネートした二層フィルムを用いた。(以下、PVA/PET フィルムと記す。) PET フィルムを支持基板とし PVA フィルム上にポリメチルメタアクリレート(PMMA)溶液(溶媒; シクロヘキサノン)をスピコートし、加熱したシリコンモールドを押し込むことにより熱インプリント法で微細パターン付き PMMA 薄膜を作製する。スピコート後のベーキングや熱インプリントは 150 程度の高温で行うため、PVA/PET フィルムに悪影響を与える。そこでスピコート後のベーキングを 100 の低温にした。これにより PMMA 薄膜内部に少量の溶媒(シクロヘキサノン)が残存し樹脂が柔軟になるため 100 程度の低温で熱インプリントすることが可能となった。図 1(a)に通常の 180 でベーキングした PMMA にプレス圧力、 $p=10\text{MPa}$ 、プレス温度、 $T=100$ でインプリントした場合、図 1(b)に 100 でベーキングした PMMA に同条件でインプリントした場合の結果を示す。通常の 180 でベーキングでは浅いモールドパターンの痕跡だけであるが、100 のベーキングではモールドパターンが転写されていることがわかる。

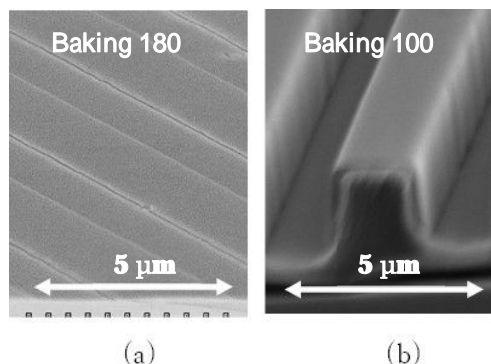


図 1 10MPa、100 で熱インプリントした時の PMMA パターン。(a)ベーキング温度 180、(b)ベーキング温度 100

(2) PVA 犠牲層を用いた微細貫通孔付き自立 PMMA 薄膜の作製 [3]

PVA/PET フィルム上に PMMA をスピコート後 100 でベーキングして厚さ 1 μm の PMMA 薄膜を形成した。この PMMA 薄膜に幅 2 μm 、高さ 2 μm のピラーパターンを有するシリコンモールドで低温熱インプリントプロセスを行った。プレス温度、 $T=110$ 、プレス圧力、 $p=5\text{MPa}$ とした。PMMA にパターン形成後 PMMA フィルムを直径 5mm の穴付き支持フレームに接着し、PVA を温水で除去することで微細パターン付き PMMA 自立フィルムを作製した。これにより支持フレームの穴内に直径 5mm、厚さ 1 μm の PMMA 自立膜を欠損なく作製することができた。図 2 に作製された PMMA 孔の電子顕微鏡写真を示す。ここでは図 2(a)の概略図に示すように PVA 上の PMMA 薄膜にモールドサイドからモールドを押し込み、PVA サイドに貫通するとした。図 2(b)よりモールド

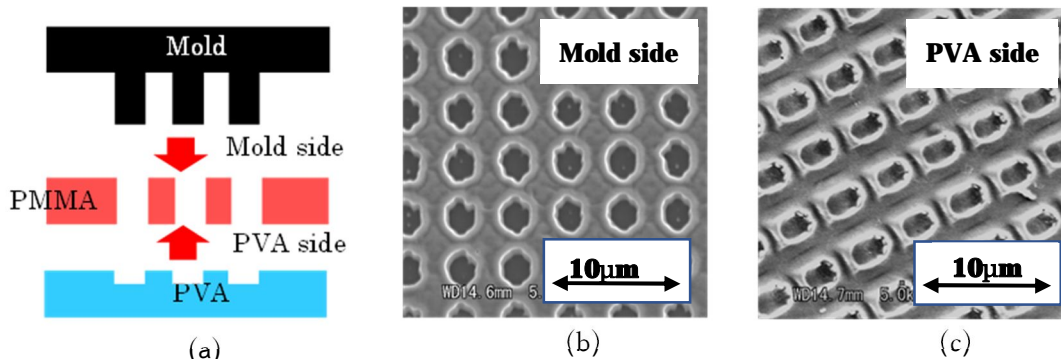


図2 PVA 犠牲層を用いて作製された微細貫通孔付き PMMA 薄膜。(a)PMMA 薄膜の概略図、(b) モールドサイドからみた PMMA 薄膜、(c)PVA サイドからみた PMMA 薄膜の電子顕微鏡写真。

サイドから観察した場合には微細孔が良好に形成されていることがわかる。しかし、図2(c)より PVA サイドから観察した場合には PMMA 孔の部分にも PMMA 層が残っていることがわかる。これより貫通孔が得られていないことが分かった。モールドのピラーパターンの高さ(2 μ m)は PMMA の膜厚(1 μ m)よりも大きく貫通孔の作製が期待されたが、熱インプリント中では PVA もわずかに軟化しているためピラーで押された PMMA が PVA フィルム内に入り込み PMMA の残膜が孔底に残ったものと考えられる。

(3)インプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスの開発と微細貫通孔付き自立 PMMA 薄膜の作製

PMMA 貫通孔を作製するためには孔底の PMMA 残膜の除去が必要である。酸素プラズマにより PMMA 残膜をエッチングにより除去できると考えられるが、この場合パターン全体がエッチングされるため PMMA の膜厚も減少し膜強度が低下することが懸念される。PMMA は波長 250nm 程度の遠紫外光(DUV)で露光してフォトリソグラフィができる[4] ので熱インプリントとフォトリソグラフィを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発した。このプロセスでは PVA フィルム上の厚さ 1 μ m の PMMA 薄膜上に厚さ 0.2 μ m ポリスチレン (PS) をスピンコートした PMMA/PS 二層フィルムを用いる。PS は容易に熱インプリントでき、さらに DUV を吸収するのでフォトマスクとして使用できる。まず、PMMA/PS 二層膜を熱インプリントによりパターンニングする。熱インプリント条件は圧力、 $p=5$ MPa、温度、 $T=110$ とした。次にパターンニングされた PMMA/PS 二層フィルムを大気中で 150W 低圧水銀ランプにより 20 分 DUV 露光した。露光後メチルイソブチルケトン (MIBK)/イソプロパノール (IPA)=1/1 の混合液で 1 分間現像した。最後に PVA を温水中で除去して PS/PMMA 自立膜を得た。(2)で使用したものと同様の Si モールドを用いて各工程で得られたパターン付 PS/PMMA 薄膜で自立膜を作製し、PVA サイドから電子顕微鏡観察を行っ

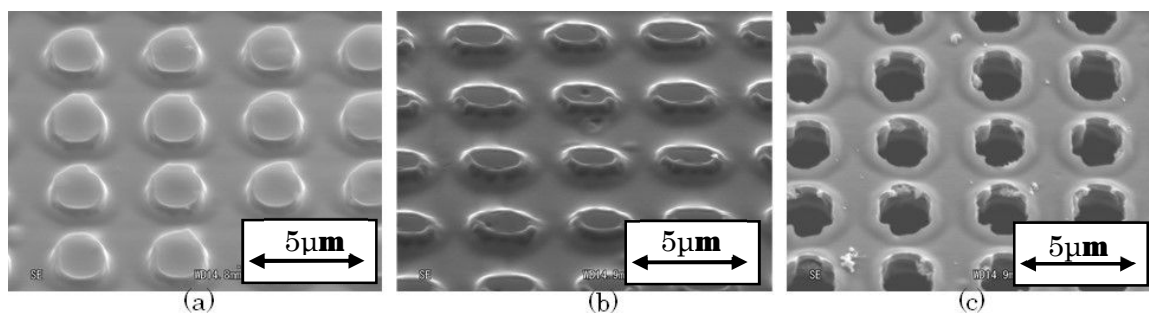


図3 インプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスの各工程で作製されたミクロンサイズパターン付 PMMA 自立膜を PVA サイドから見た時の電子顕微鏡写真。(a)熱インプリント後、(b)DUV 20 分照射後、(c)1 分現像後

た。その結果を図3に示す。(a)は熱インプリント後、(b)は DUV 露光後、(c)は現像後のパターン付 PS/PMMA 薄膜から作製された自立膜である。(a)、(b)では PMMA 残膜が残っており貫通孔は得られていない。一方、(c)では PMMA 残膜がなく貫通孔が得られていることがわかる。

図4に得られた貫通孔付 PS/PMMA 薄膜 PS/PMMA 自立薄膜の全体の光学写真を示す。直径 5mm のフレーム穴に貫通孔付 PS/PMMA 薄膜が欠損なくできていることがわかる。これよりインプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスにより微細貫通孔付 PS/PMMA 自立薄膜 PS/PMMA

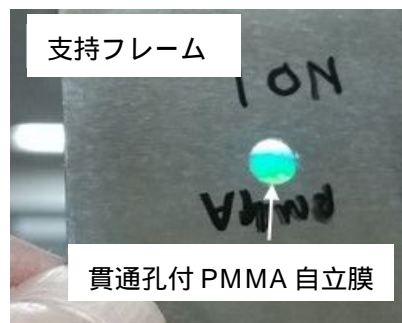


図4 作製された貫通孔付 PMMA 自立膜の全体光学写真。

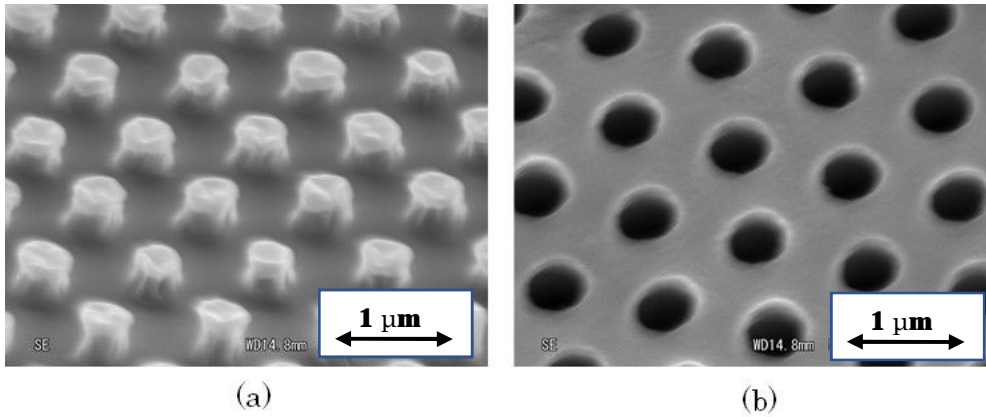


図5 インプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスの各工程で作製されるサブミクロンサイズパターン付 PMMA 自立膜を PVA サイドから見た時の電子顕微鏡写真。(a)熱インプリント後、(b)1分現像後

薄膜を作製することができた。同様のプロセスで直径 $0.5\ \mu\text{m}$ のピラーパターンモールドを用いて微細貫通孔付 PS/PMMA 自立薄膜を作製した。図5に得られた自立膜の電子顕微鏡写真を示す。(a)は熱インプリント後、(b)は露光、現像後に作製したパターン付 PS/PMMA 自立薄膜での結果である。(a)より熱インプリント後には貫通孔が得られていないが、(b)より露光、現像を行うことによりサブミクロンの貫通孔が作製できていることがわかる。

このプロセスでは PMMA の膜厚を減少させずに孔底の PMMA を除去できるためインプリントで作製された PMMA パターンのアスペクト比を増大させることができると考えられる。そこでインプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスを用いたアスペクト比増大プロセスの検討を行った。ここでは Si 基板上に厚さ $2\ \mu\text{m}$ の PMMA と厚さ $0.2\ \mu\text{m}$ の PS の二層フィルムを用いた。インプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスのプロセス中に得られたホールパターンの断面電子顕微鏡写真を図6に示す。(a)はインプリント後、(b)は DUV 露光後、(c)は現像後の結果を示す。(a)よりインプリント後のホール深さは $0.4\ \mu\text{m}$ であった。(b)より DUV 後のホール深さは $0.5\ \mu\text{m}$ であり DUV によりホール底部の PMMA はわずかに除去されるだけであることがわかる。(c)より現像後はホール底部の PMMA は完全に除去されており深さ $2.2\ \mu\text{m}$ のホールパターンが得られていることがわかる。これよりインプリントとフォトリソグラフィハイブリッドプロセスは PMMA パターンのアスペクト比増大プロセスとして使えることもわかった。

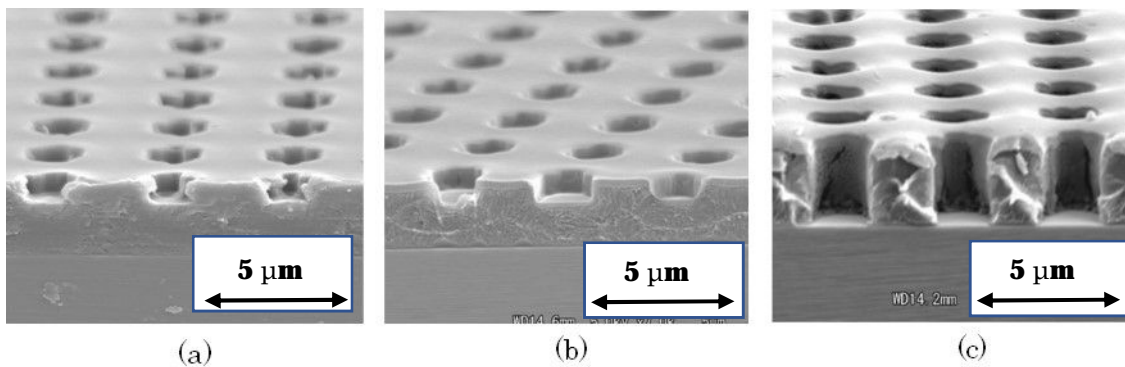


図6 インプリントとフォトリソグラフィのハイブリッドプロセス各工程中の断面電子顕微鏡写真。(a)熱インプリント後、(b)DUV照射後、(c)現像後。

(4) ストレッチャブルな PDMS 自立膜を用いたピッチ可変グレーティングの作製
ジメチルポリシロキサン(PDMS)はゴム状の材質である。このため PDMS 自立膜内に屈折率の異なる材質でできたグレーティングを埋め込むことにより機械的な伸縮によりグレーティングピッチが変えられるピッチ可変グレーティングが得られる。[5] 本研究で得られた自立膜作製技術を用いてインプリント法でピッチ可変グレーティング内臓 PDMS 自立膜を作製した。
まず、Si 基板上で必要な PDMS 多層膜を作製し、それを Si 基板から取り外すことで PDMS の自立膜を作製した。PDMS 多層膜は3層からなり、その概略図を図7に示す。このような PDMS 多層膜を作製するため、まず Si 基板に厚さ $5\ \mu\text{m}$ の 1st-PDMS をスピコートで作製する。次に熱インプリントでパターンングした厚さ $5\ \mu\text{m}$ の PDMS のグレーティングパターンのスペース部にスピコートで PS を流し込み、PS グレーティング付きの 2nd-PDMS を作製する。最後に伸縮可能な自立膜としての強度を得るために厚さ $200\ \mu\text{m}$ の 3rd-PDMS をコーティングする。図8(a)に作

製されたグレーティング内蔵 PDMS 自立膜の全体光学写真を示す。グレーティングの欠損が一部に認められるがピッチ可変グレーティング内蔵 PDMS 自立膜が得られていることがわかる。伸長前と伸長による 10% 延伸後の PS グレーティングの光学顕微鏡写真を図 9(b) に示す。伸長前ピッチ 5 本分の長さは $20\mu\text{m}$ であったが 10% 伸長後ピッチ 5 本分の長さは $23\mu\text{m}$ となった。PDMS 自立膜を伸長することにより PS グレーティングのピッチを可変できることがわかった。ピッチ可変グレーティング内蔵 PDMS 自立膜に 632.8nm の He-Ne レーザ光を照射して 1 次回折光の回折角を測定した。伸長による伸び率と 1 次回折光の回折角の関係を図 10 に示す。PDMS を伸長させることによりグレーティングピッチが大きくなるので回折角が減少していくことがわかる。理論的な回折角と実験で得られた回折角とはよい一致が見られた。

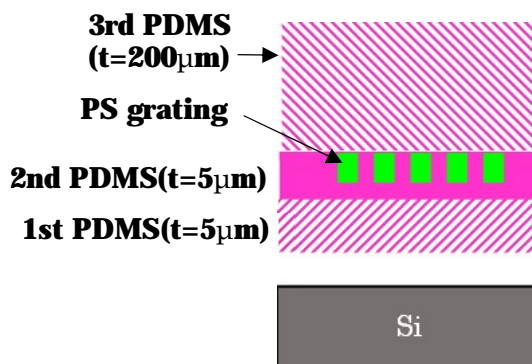


図 7 PS グレーティング埋め込み PDMS 自立膜の概略図

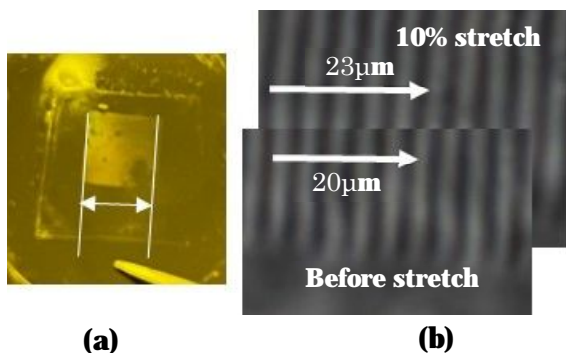


図 8 PS グレーティング埋め込み PDMS 自立膜。
(a) 全体光学写真、(b) 伸前後における PS グレーティングの光学顕微鏡写真

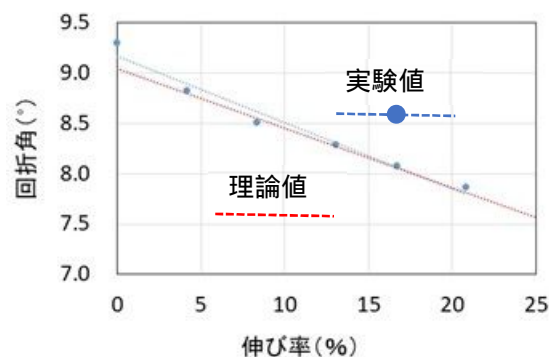


図 9 PS グレーティング埋め込み PDMS 自立膜の延伸率と 1 次回折光の回折角の関係。

参考文献

- [1] S. Nakaye, H. Sugimoto, "Demonstration of a gas separator composed of Knudsen pumps", *Vacuum*, **125** (2016) 154-164.
- [2] C. D. Schaper, and A. Miahnahri, "Polyvinyl alcohol templates for low cost, high resolution, complex printing", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22** (2004) 3323-3326.
- [3] H. Kawata, K. Uchida, M. Yasuda, Y. Hirai, "Fabrication of self-standing polystyrene thin films with fine through holes by use of water-soluble resin sacrificial layer", *J. Photopolym. Sci. Technol.* (2019) 137-141.
- [4] R. W. Johnstone; I. G. Foulds; M. Parameswaran, "Deep-UV exposure of poly(methyl methacrylate) at 254 nm using low-pressure mercury vapor lamps", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, (2008) 682-685
- [5] H. Fudouzi and T. Sawada, "Photonic Rubber Sheets with Tunable Color by Elastic Deformation", *Langmuir*, **22**, (2006) 1365-1368.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimizu Shingo, Tanabe Hideki, Yasuda Masaaki, Hirai Yoshihiko, Kawata Hiroaki	4. 巻 33
2. 論文標題 Fabrication of Nickel Plasma Etching Mask by Nano-Imprint Lithography and Electroless Plating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 551 ~ 556
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.33.551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Kawata, K. Uchida, M. Yasuda, and Y. Hirai	4. 巻 32
2. 論文標題 Fabrication of Self-Standing Polystyrene Thin Films with Fine Through Holes by Use of Water Soluble Resin Sacrificial Layer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 137-141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.32.137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 H. Kawata, S. Shimizu, H. Tanabe, M. Yasuda, H. Kikuta, and Y. Hirai
2. 発表標題 Fabrication of self-standing thin resin film with small through holes by low temperature nanoimprint process
3. 学会等名 38th. International Conference of Photopolymer Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Tanabe, H. Kawata, M. Yasuda, Y. Hirai, and H. Kikuta
2. 発表標題 Fabrication of self-standing thin films with small through-holes by imprint and photolithography hybrid process
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長濱 瑠星、川田 博昭、水谷 彰夫、菊田 久雄、平井 義彦
2. 発表標題 ピッチ可変格子パターン付き自立PDMS膜の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yamamoto, S. Yagi, M. Yasuda, Y. Hirai, and H. Kawata
2. 発表標題 Fabrication of Multilayer Fine Structures by use of Double Layer Polymethyl Methacrylate Film
3. 学会等名 The 37th International Conference of Pheotopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Shimizu, H. Tanabe, M. Yasuda, Y. Hirai, and H. Kawata
2. 発表標題 Fabrication of Nickel Plasma Etching Mask by Nano-Imprint Lithography and Electroless Plating
3. 学会等名 The 37th International Conference of Pheotopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田邊英毅, 清水進吾, 川田博昭, 安田雅昭, 平井義彦
2. 発表標題 熱ナノインプリントにおけるインプリント温度の低温化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroaki Kawata, Keito Uchida, Masaaki Yasuda, Yoshihiko Hirai
2. 発表標題 Fabrication of self-standing polystyrene thin films with fine through holes by use of water-soluble resin sacrificial layer
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川田博昭, 清水進吾, 安田雅昭, 平井義彦
2. 発表標題 キャストリング法を用いた微細貫通孔付きポリスチレン自立薄膜の作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川田博昭, 山本健生, 八木駿典, 安田雅昭, 平井義彦
2. 発表標題 二層PMMAフィルムの貼り合わせによる多段微細構造物の作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Kawata, Ryusei Nagahama, Akio Mizutani, Hisao Kikuta, Yoshihiko Hirai
2. 発表標題 Fabrication of PDMS self-standing film with embedded fine polystyrene grating for stretchable optical device by nanoimprint process
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川田 博昭、安田 雅昭、平井 義彦
2. 発表標題 熱インプリントとフォトリソ併用による貫通孔付き自立樹脂薄膜の作製
3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Kawata, M. Yasuda, Y. Hirai, and H. Kikuta
2. 発表標題 Fabrication of self-standing PMMA film with 0.5 μ n through-holes by imprint and photolithography hybrid process
3. 学会等名 22nd International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関