

Ni-W ナノ金型を用いたアルミナノインプリントの検討

安井学, 黒内正仁, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

イメージング, センシング, 発光デバイス, 太陽電池など, 幅広い用途で利用されている局在表面プラズモン共鳴 (Localized surface plasmon resonance : LSPR)¹を紫外 (概ね 315nm)²から赤外 (概ね 780nm)³までの光で幅広く活用するには, 透明な基板上にこれらの波長域に対応可能な金属ナノ構造体を形成しなければならない。

300~800nmの波長域に対応できるアルミニウム(Al)⁴は, 地球上に豊富に存在し, 安価であるという利点があり, その加工には半導体微細加工技術を利用できる。しかし, Alの微細加工として使われる塩素系ドライエッチングでは, Alと塩素が反応して生じる塩化アルミニウムが大気中の水分と反応し, Alパターンを腐食する問題がある。

一方, Alは塑性変形可能であり, ナノサイズのパターンを有する金型を作製することにより, Alのナノインプリントができる可能性がある。しかしながら, 一般的なナノインプリント用金型の材料であるニッケル(Ni)がAlと接している状態で加圧などの外部エネルギーを供給するとNiとAlが自己伝播発熱反応を起こし, 接合してしまう危険性がある^{5,6}。

そこで, 過去にAl合金に対し60 μ m周期のパターンを形成できたニッケル-タングステン(Ni-W)金型を用いてインプリントを行った⁷。

さらに, ガラス基板上のAlナノホール形成に適用することを目指し, Al薄膜の代りに靱性の高いAl板に対するナノインプリントを実施した結果について報告する。

2. 方法

ガラスナノインプリントに関するこれまでの報告^{8,9,10}からナノサイズのNi-Wパターンの形成に適した条件として, 表1に示す組成のNi-W溶液と表2に示すめっき条件を利用し, 市販されているNi製モスアイ構造 (長手方向の周期: 480nm, 短手方向の周期: 280nm)の表面にNi-Wを約78 μ m厚の厚みでめっきした。Ni-Wめっきの実験状況を図1に示す。めっき終了後に, Ni製モスアイ構造からNi-W膜を剥がし, Ni-Wナノ金型とした。

ナノインプリント用Al材には, 鏡面研磨した10mm角の高純度Al板を用い, Al板の上にNi-Wナノ金型を載せ, ナノインプリントを行った。その際, 先に報告されているSiC金型によるAlナノインプリントの最小圧力が室温(RT)で117MPaである¹¹ことを参考に, Alナノインプリントの圧力を100MPaに設定し, 1分間加圧した。Alナノインプリント後, 電界放大型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)によりAlナノホールを観察した。

表1 Ni-W溶液の組成

	濃度(mol/L)
クエン酸アンモニウム	0.4
スルファミン酸ニッケル	0.2
タングステン酸ナトリウム	0.2

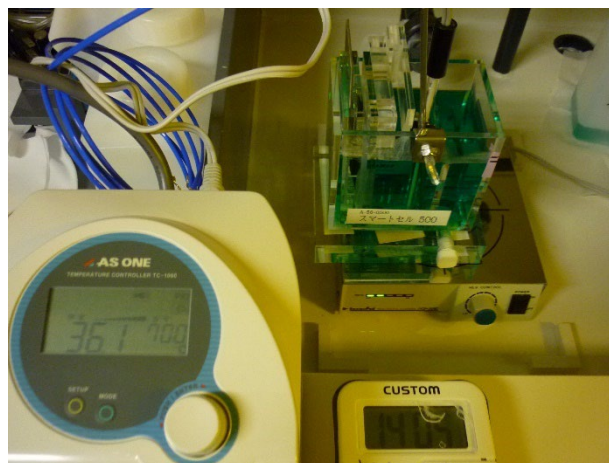


図1 Ni-Wめっきの状況

表2 めっき条件

浴温	60°C
電流密度	1200 A/m ²
めっき時間	90分

3. 結果と考察

図2にNi-Wナノ金型のSEM像を示す。図2よりNi-Wナノ周期構造を形成できていることが確認できるが, Ni-Wナノ金型の凸部に欠陥とみられる箇所が散見された。森河ら¹²からは, Ni-Wめっきの電流効率¹²は50~60%であり, 半分近い電荷が水の電気分解に使用され, めっき面に多量の水素が発生すると報告されている。このことから, 今回の欠陥の原因は水素がNi製モスアイ構造の凹部に残留したためと考えられる。また, 水素の発生量と電流密度には相関関係がある¹³と報告されていることから, 初期のNi-Wめっきの電流密度を下げることにより, 水素の発生を抑制し, Ni-Wめっきの凸部の欠陥を防止できると考えられる。

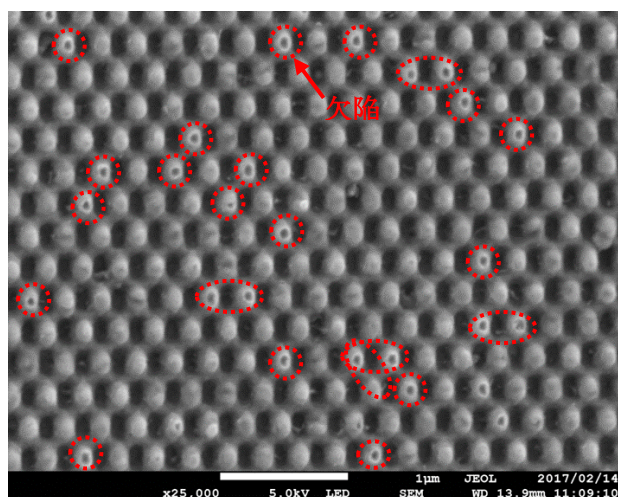


図 2. SEM 写真 (25000 倍)

図 3 に Al 表面に形成されたナノホールの SEM 像を示す。室温下において、100MPa の加圧で Al 表面にナノサイズの塑性変形が起こることを確認した。ただし、Al 表面のナノホールの大きさが不均一であることから、Ni-W ナノ金型の表面が Al 表面に密着しなかったと考えられる。

Al 表面に完全な塑性変形を起こさせるには、100MPa 以上の高圧を要することになり、単に脆性材料であるガラス上の Al 薄膜に 100MPa 以上の高圧をかけた場合、ガラスが破損する可能性が高いため、その対策が今後の重要な課題である。

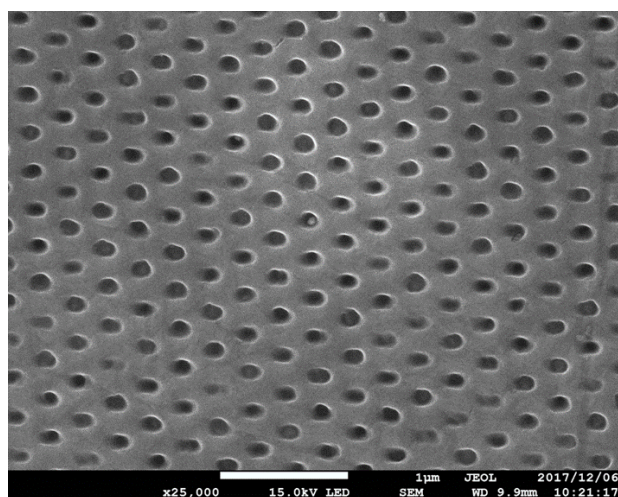


図 3. 100MPa で Al 表面に形成された
ナノホールの SEM 写真 (25000 倍)

更に、図 3 からは、全体的に Ni-W ナノ金型凸部の先端が垂直ではなく、横斜め方向から Al に入り込んでいることが想定される。これは、ナノインプリントの加圧時に Al 板か Ni-W ナノ金型のいずれかが横にずれたことが原因と考えられる。そのため、ナノインプリント時に金型の横ずれ対策が必要である。

4. まとめ

今回、Al 板を対象としたナノインプリントにおいて、Ni-W ナノ金型が Al と接合することなく使用できる可能性を見出した。今後の課題として、100MPa 以上の高圧に対するガラスの破損の防止の検討、Ni-W ナノ金型のパターンの欠陥とナノインプリント時の金型の横ずれに対する対策が必要である。

【参考文献】

- 1.K. Shimanoe, S. Endo, T. Matsuyama, K. Wada, K. Okamoto, *Scientific Reports*, 11(1), 5169(2021)
- 2.<https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/uvhp/3-40uv.html>
- 3.<https://www.iwasaki.co.jp/optics/chishiki/ir/12.html>
- 4.S. Yokogawa, S. P. Burgos, H. A. Atwater, *Nano Letter*, 12(8), 4349–4354(2012).
- 5.三宅修吾, 永井明里, 山田海斗, *実験力学*, 19(1), 19-23(2019)
- 6.後藤大輝, 訓谷保広, 前川夏菜, 山本梨乃, 金築俊介, 三宅修吾, 生津資大, *実験力学*, 19(2), 122-126 (2019).
- 7.M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, T. Sano, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda, *Int. J. of Automation Technology*, 9 (6), 674-677 (2015).
- 8.M. Yasui, S. Yasaka, S. Kaneko, M. Kurouchi, H. Ito, M. Arai, *Isplasma2018*, 05P58 (2018).
- 9.安井学, 金子智, 高橋正春, 伊藤寛明, 荒井 政大, 平林康男, 小沢武, 前田龍太郎, *日本機械学会論文集(A 編)*, 79(800)507-511(2013).
- 10.安井学, 金子智, 黒内正仁, 伊藤寛明, 荒井政大, *電気学会論文誌C(電子・情報・システム部門誌)*, 139(5), 644-647(2019).
- 11.S. W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(3), 1145–1149 (1998).
- 12.森河務, 中出卓男, 佐藤幸弘, 横井昌幸, 石田幸平, *表面技術*, 50(12), 1169-1170(1999)
- 13.津留豊, 川本実加, *表面技術*, 55 (1), 56(2004).

【外部発表】 口頭発表 1 件, 論文発表 1 件