

氏名	姜 有志
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博理第81号
学位記授与年月日	平成26年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当（課程博士）
論文題目	「水素シルセスキオキサンを転写材料として用いた室温ナノインプリントとその応用に関する研究」
論文審査委員	(主査) 教授 松井 真二 (副査) 教授 杉村 高志 (副査) 教授 水谷 文雄 (副査) 教授 平井 義彦 (大阪府立大学大学院工学研究科) (副査) 准教授 春山 雄一

1. 論文内容の要旨

ナノインプリント技術とは、ナノスケールの微細パターンを有するモールド（金型）を基板上に塗布された樹脂に接触させプレス加工する技術である。ナノインプリントには、熱ナノインプリントと光ナノインプリントがあるが、室温ナノインプリントは熱も光も使用せず、ゾルゲル材料である水素シルセスキオキサン（HSQ）をプレスのみでパターン形成する手法である。HSQは硬度や耐熱性、可視光での高い透過率などの特性を有していることからデバイスへの展開が期待されている。これまでにSiハードモールドを用いた室温ナノインプリントによるHSQの加工が行われてきたが、プレス圧力が40 MPaと大きく、高プレス圧が解決すべき課題である。そこで本研究では、新たな加工プロセスとして、ポリジメチルシロキサン（PDMS）モールドを用いたHSQへの室温ナノインプリント技術を提案した。PDMSは優れた再現性や強度、離型力を持つ型取り用材料として使用されている。またPDMS自体はガス透過性を有するポーラス材料として知られているため、PDMSモールドの3 nm以下のポーラスからHSQの溶媒を蒸発させることにより、室温・低圧（<1 MPa）にてパターンニングすることに成功した。

またデバイス応用への重要な物性因子であるヤング率の測定を行った。電子顕微鏡（SEM）の中にマニピレーターを組み込み、ピラー構造体のバネ定数測定が可能な高精度なシステムを構築し、ヤング率を算出した。測定の結果、サブマイクロオーダーのHSQ転写ピラー構造体のヤング率は4.6 GPaとなり、ナノインデントによって測定された薄膜（1 μm厚）の値（6.9 GPa）に比べ、低い値となった。HSQはアニール処理によってSiO_xされることが知られている。そこで、ナノインプリントによって作製したHSQピラーに対してアニール処理を行いヤング率の評価を行った。その結果、1000°Cアニール後のHSQピラーのヤング率はアニール前の約7.5倍となった。

更に、以下の、PDMS モールドを用いた HSQ への室温ナノインプリントの実証実験を行った。

①PDMS モールドを用いた室温ナノインプリントにおいて、三次元ナノインプリントが可能であることを示した。②SiO_xモスアイ構造体を用いた反射防止膜を作製した。ベアガラスの透過率は600 nm の波長領域で 91.7%だったの対し、アニール処理後の HSQ モスアイ構造体を有したガラスの透過率は 94.8%と透過率を上昇させることが可能であることを示した。③HSQ-V 溝構造上に金粒子を配列させた表面増強ラマン分光 (SERS) 基板を用いて有機分子 (ピペリジン) の分析を行った。HSQ は無機材料であるため、基板からの有機シグナルが観測されず、ピペリジンのピークのみを検出した。しかし有機樹脂 (SU-8) によって作製された V 溝構造上に金粒子を配列させた SERS 基板を用いて測定を行った場合、SU-8 の有機シグナルも増強されピペリジンのみの同定が困難であった。

2. 論文審査結果

本論文は、HSQ を転写材料として用いた室温ナノインプリントおよびその応用について述べたものである。これまで Si ハードモールドを用いて HSQ への室温ナノインプリントが行われてきたが、プレス圧力が 40 MPa と大きく、実用化が困難であった。本課題を解決するために、ナノポーラス材料である PDMS をモールドに用いることを独自提案し、試行錯誤の結果、1 MPa という低プレス圧力の室温ナノインプリントを可能とした。この研究成果は、室温ナノインプリント実用化への大きなステップであるといえる。

また、ナノインプリントによって作製したモスアイ構造体を実際のデバイスに利用するには、光学特性のみならず転写構造体の物性が重要となる。これまでに、ナノインデントを用いてナノインプリント樹脂の薄膜やバルク体のヤング率の測定が報告されているが、微細転写構造体のヤング率をナノインデントを用いて評価することは困難であった。そこで、電子顕微鏡を用いて自ら構築した測定系により、ヤング率を算出している。その結果、サブマイクロオーダーの HSQ 転写ピラー構造体のヤング率が、ナノインデントによって測定した 1 μm 厚の薄膜のヤング率に比べて低い値となることを見出した。また、HSQ 転写ピラー構造体のヤング率の低下の原因は、薄膜の密度より HSQ 転写ピラー構造体の密度が低下していることが関連していることを明らかにした。本研究成果は室温ナノインプリントにより作製した HSQ 転写構造体をデバイスに応用する際に重要な研究成果であるといえる。

更に、本論文では、PDMS モールドを用いた HSQ への室温ナノインプリントの応用として 3 次元ナノインプリントが可能であることを示し、光学応用展開として SiO_xモスアイ構造体および金粒子を配列させた SERS 基板の作製および評価を行った結果について述べている。これらの研究を通じて、室温ナノインプリントにより作製した HSQ 転写構造体が光学デバイスに応用する際に必要とする材料物性を有することを示した。上記した研究成果は、独創性が高く、HSQ を用いた光学アプリケーションにおいて有意義な研究成果であると評価できる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 26 年 1 月 30 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、

合格と判定した。