

## Al の陽極酸化による透明金型の作製

東京都立大学 / 柳下 崇

### 1. はじめに

光硬化性樹脂を用いて基板上にパターン形成を行う光ナノインプリントプロセスは、モールドの表面構造に対応した微細パターンを基板表面に効率的に形成できることから、光学デバイスやバイオデバイス、センサーをはじめ様々な機能性デバイスの作製手法として有望な手法である。光ナノインプリント法で得られる微細パターンは、ナノインプリントに用いるモールドの表面構造に対応したものとなる。そのため、光ナノインプリントによって種々の応用に適した微細パターンの作製を行うためには、ナノインプリント用モールドの作製が重要となる。光ナノインプリント法に用いるモールドは、通常、電子ビームリソグラフィとドライエッチングを組合わせた手法が用いられてきた。このような手法を用いると様々な微細パターンの形成を行うことが可能であるが、高価な加工装置が必要であることに加え、大面積の微細パターンの形成が難しいために、光ナノインプリント法の応用範囲が制限されるといった問題点があった。これに対して、安価な装置で大面積の規則的なパターンの作製が可能な自己組織化プロセスを利用したナノインプリント用モールドの作製手法も検討されている。たとえば、自己組織化的に規則配列した微粒子配列体を利用して基板加工を行う微粒子リソグラフィ技術によれば、大面積の規則的なパターン形成を行うことが可能となる。しかし、微粒子配列体の形成に用いられるポリマー微粒子やシリカ微粒子が、ドライエッチングの際に容易にエッチングされてしまうため、微粒子リソグラフィでは高アスペクト比構造の形成が難しいといった課題もあった。我々はこれまでに、Alの陽極酸化によって自己組織化的に形成される高規則性陽極酸化ポーラスアルミナをモールドとした光ナノインプリントについて検討を進めてきた[1]。陽極酸化ポーラスアルミナは、典型的なナノホールアレイ材料であるが、適切な条件下で作製を行うと、サイズの均一な円柱状細孔が自己組織的に規則配列したナノホールアレイ構造を得ることができることから、規則的な高アスペクト比ピラーアレイを形成するためのナノインプリント用モールドのとして有望な素材である。これまでの検討において、高規則性ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによって得られたナノピラーアレイが、フォトニック結晶、反射防止構造、超撥水表面など、様々な応用が可能であることを報告してきた[2,3]。しかし、ナノインプリントに用いる陽極酸化ポーラスアルミナモールドは、未酸化のAl地金の表面にナノホールアレイ構造を有する酸化皮膜が

形成された構造からなるため不透明であり、モールド側から紫外線照射を行うことができない。そのためポーラスアルミナモールドを用いた光ナノインプリントプロセスでは、基板側から紫外光の照射を行う必要があるため透明な基板上にしか微細パターンの形成を行うことができないといった問題点があった。

本報告では、Alの陽極酸化プロセスに基づき、透明な陽極酸化ポーラスアルミナモールドの作製を行った結果について示す。アルミニウム基板は不透明であるが、陽極酸化によって形成される酸化アルミニウムは透明な素材である。そのため、すべてのAl板を陽極酸化によってアルミナにしてしまえば、透明なナノインプリント用モールドが作製できると考えられる。ここでは、陽極酸化によってAl板の片面にナノインプリント用モールドとして機能するポーラスアルミナ層を形成した後、Al板の裏面から引き続き陽極酸化を行い、残存Alを全て酸化アルミニウムにすることで透明モールドの作製を試みた[4]。Al基板を全て陽極酸化することによって透明なナノインプリント用ポーラスアルミナモールドの作製を行った例はこれまでになく、本報告が初めてのものである。本研究では、平板状の透明ポーラスアルミナモールドだけでなく、連続インプリント用のロール形状を有する透明ポーラスアルミナモールドの作製についても検討を行った。本研究で得られた透明ポーラスアルミナモールドは、不透明な基板上にポリマーの微細パターンを効率的に作製するためのインプリント用モールドとして有用である。

### 2. 実験

図1に実験プロセスを示す。本研究では、陽極酸化によってAl地金をすべて陽極酸化するための工夫として、厚みに傾斜があるAl板を機械加工により作製し出発材料として用いた。Al板(純度99.99%)は、あらかじめ、20 vol% 過塩素酸と80 vol% エタノール混合溶液中、浴温0度において $0.2\text{Acm}^{-2}$ の条件下において4分間電解研磨処理を施した。細孔が規則的に配列したポーラスアルミナを得るために、本研究では、既報の二段階陽極酸化を採用した。電解研磨を行ったAl板を0.3M シュウ酸、浴温17度、化成電圧40Vにおいて17時間陽極酸化を行った。形成された陽極酸化皮膜を、1.8wt%クロム酸と6wt%リン酸の混合溶液中、70度に3時間浸漬することにより選択的に溶解除去し、皮膜裏面の細孔配列に対応した規則的な窪みパターンを表面に有するAl板を得た。脱膜後のAl板を、再度、0.3M シュウ酸浴、17度、40Vにおいて、90秒間陽極酸化

を行い、ナノインプリント用モールドとして機能するポーラスアルミナ層を形成した。陽極酸化の後、5wt%リン酸、30度、20分エッチングを行うことで細孔径の拡大を行った。ナノインプリント用モールドとして機能する部分にゴム系のマスキング剤(サンエコンマスキエース S, Taiyo Chemical & Engineering Co., Ltd., Japan)を塗って保護層を形成した後、0.5M シュウ酸浴、40V、浴温 5 度においてサンプルが透明になるまで約 6 日間陽極酸化を継続した。陽極酸化の後、保護層をトルエンで溶解除去し、透明な陽極酸化ポーラスアルミナモールドを得た。

陽極酸化ポーラスアルミナモールドは、光ナノインプリントを行う前に、フルオロアルキルシラン(オプツール DSX, Daikin Industry, Japan)を用いて表面修飾を行うことで、離型層を形成した。光ナノインプリントには、コマーシャルアベイラブルの光硬化性樹脂(PAK-02, 東洋合成)を用いた。Si 基板上に光硬化性樹脂を滴下した後、基板上に陽極酸化ポーラスアルミナモールドを設置した。N<sub>2</sub> 雰囲気下でポーラスアルミナモールドを介して UV 光を 2 分間照射し、光硬化性樹脂を重合固化した。UV 光照射の後、陽極酸化ポーラスアルミナモールドを剥離することによって、Si 基板上に規則的なポリマーナノピラーアレイを得た。得られた試料は、電子顕微鏡(JSM-6700F, JEOL)を用いて観察を行った。また、試料の透明性は分光光度計(Solidspeck 3700 Shimadzu)を用いて評価した。

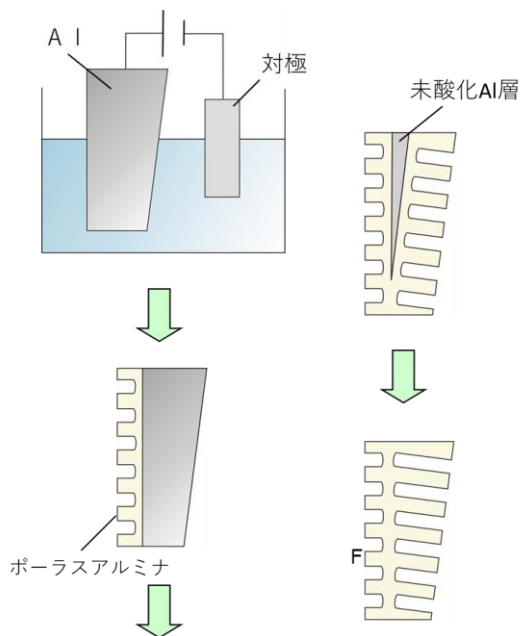


図1 実験プロセス

### 3. 結果および考察

図2(a)には、陽極酸化を行った後の試料の外観写真を示す。この実験では、膜厚が 100  $\mu$ m から 300  $\mu$ m に連続的に変化したサイズが 5cm  $\times$  2cm

のアルミ板の厚みを出発材料として用いた。Al板の陽極酸化は、膜厚が薄い方を下側になるようにして電解液に浸漬して行った。試料の上部で一部、未酸化のAlが残っているため不透明な部分も観察されるが、試料の大部分で透明化が進行している様子が観察された。この結果は、2cm  $\times$  4cmの陽極酸化面積であれば、200  $\mu$ m程度の厚みの傾斜をつけることによって、薄い部分から順次透明化が進行するため、大面積において試料の透明化が実現できることが示された。一方で、厚みの均一なAl板を用いて同様の実験を行った結果、試料前面の透明化を行うことはできなかった。これは、陽極酸化反応は、気液界面部分で優先して進行するため、電解液に浸漬している部分に比べて気液界面部分の陽極酸化皮膜の成長速度が速くなる。その結果、その他の部分に先駆けて、気液界面部分のAlがすべて陽極酸化されてしまい透明になってしまう。気液界面のAlがすべて陽極酸化されてしまうと、電解液に浸漬している下側の部分に通電することができなくなるため、陽極酸化を継続しても試料の透明化を図ることはできない。以上の結果は、陽極酸化によって大面積の透明化を図るためには、厚みに傾斜があるAlを用いることが重要であることを示している。図2(b)には、陽極酸化を行った後の試料表面と断面のSEM像を示す。サイズの均一な細孔が規則的に配列したナノホールアレイ構造が形成されている様子が観察された。

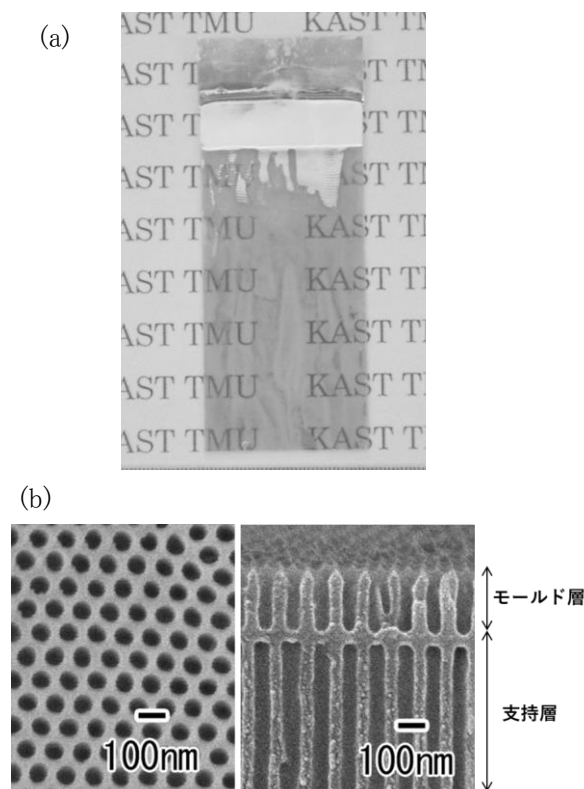


図2 陽極酸化後の透明モールド  
(a)試料の外観写真、(b)透明モールドの表面と断面のSEM像

図3には、得られた透明モールドを用いた光ナノインプリントによって不透明な Si ウェハ表面にポリマー微細パターンを形成を行った結果を示す。光硬化性樹脂を硬化するための UV 照射は、モールド側から行った。SEM 像より、サイズの均一なポリマーナノピラーが 100 nm 周期で規則的に配列した構造が形成されている様子が観察された。得られるナノピラーの直径や高さは、モールドの作製条件を変化させることによって制御することが可能であった。

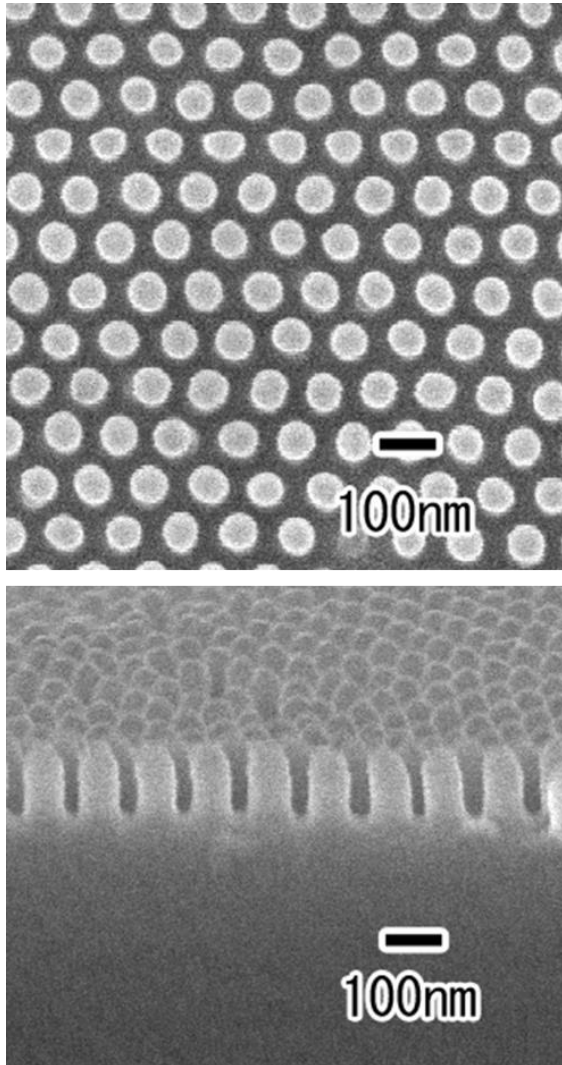


図3 透明モールドを用いた光ナノインプリントによって形成されたポリマーナノピラーアレイの表面及び断面 SEM 像

図4には、平板状モールドに比べて効率的なパターン形成が可能なロール状モールドの作製結果を示す。透明ロールモールドの作製には、平板上の Al の検討で得られた知見を基に、実験には、直径7 cm、高さ9cm、膜厚が、100  $\mu$ mから 300  $\mu$ mに連続的に変化したAlパイプを用いた。平板の時と同様に、ナノインプリント層として機能する薄膜ポーラスアルミナ層を形成した後、外周にマスキング剤を塗布し、0.5M シュウ酸浴、40V、浴温 5 度において

透明になるまで陽極酸化を継続した。得られ試料の外観写真より、一部に残存 Al が残ったために不透明になっている部分もあるが、試料の大部分で透明化が進行している様子が観察された。この結果は、本プロセスを用いれば、平板状だけであるロール状の透明な陽極酸化ポーラスアルミナモールドが作製できることを示している。得られたロール状モールドの内側に UV 光源を設置し、ロールを回転させながら連続ナノインプリントを行った結果、ロール状モールドの表面構造に対応したナノピラーアレイの形成も可能である様子が確認された。



図4 ロール状透明モールド

#### 4. まとめ

Al の陽極酸化によって透明なポーラスアルミナモールドが得られることが示された。本プロセスによれば、不透明な基板表面に効率的に規則的なポリマーナノピラーアレイの形成が可能であることも確認された。このようにして得られたポリマー微細パターンは、反射防止特性や撥水特性を示すことから、本手法は、不透明な基板の表面に様々な機能を付与するための手法として期待できる。

#### 5. 参考文献

1. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 26, 1856 (2008).
2. T. Yanagishita\*, T. Kondo, H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 36, 31802 (2018).
3. T. Yanagishita, M. Yoshida, and H. Masuda, *Langmuir*, 37, 10573 (2021).
4. T. Yanagishita, N. Kumagai, and H. Masuda, *RSC Adv.*, 13, 33231 (2023).