

TiO₂スパッタ膜を用いた光触媒援用トランスファプリント

首都大学東京 ○森下 隼, ◎金子 新

要旨

光触媒効果を援用したトランスファプリントを試みている。ガラス製スタンプにTiO₂を100nmスパッタで成膜し、次いでポリスチレンとAuを成膜した。同スタンプをPET基板に接触させながら紫外線を照射すると、光触媒効果によりポリスチレンが分解されてAu薄膜との接着面積が低下する。これにより基板温度150℃から100℃まで低下でき、光触媒効果によるAu薄膜の離型性向上が確認できた。

1. 緒言

トランスファプリント (TP) は、スタンプを用いて薄膜やナノ材料を基板に転写する技術であり、先行研究では、加工基板に適用す3次元構造も作製出来る¹⁾。同手法における加工精度向上には、スタンプからの薄膜の離型性向上が必要である。表面処理などによる低表面エネルギー化スタンプが有効だが、薄膜の膜質低下を伴うという課題がある。

そこで本研究では、薄膜の膜質を維持しつつ離型性を向上させる手法として、案納らによって提案された光触媒援用トランスファプリント (光触媒援用 TP)²⁾に着目した。同手法はスタンプ上に光触媒膜、高分子膜、および転写薄膜の多層膜構造を作製し、TP時にUVを照射することで転写薄膜の離型性を高める手法である。しかし、案納らはTiO₂粒子を用いていたため、犠牲層となる高分子層と転写薄膜 (Au) の表面粗さが課題となっていた。さらに、光触媒によるPDMSスタンプの分解も問題であった。そこで本報告では、図1に示すように、ガラスをスタンプの主材料とし、平滑膜が得られるスパッタ法³⁾によりTiO₂を成膜する。これにより、転写薄膜の表面粗さの低減と離型性の向上の両立を試みている。

2. 各薄膜の表面粗さ

TiO₂スパッタ膜が高分子膜およびAu膜に及ぼす影響を調査し、先行研究の手法と比較する。図2にスタンプ作製工程を示す。TiO₂スパッタ膜が100nm成膜されたガラス基板に対して、PSを60nm成膜後、Auを50nmスパッタ成膜した。各薄膜の成膜段階で表面をAFM (島津製作所, SPM-9700) で観察し、表面粗さの測定を行った。また、先行研究と同様に、TiO₂粒子を成膜したスタンプも作製し、本手法との比較を行った。

TiO₂表面のAFM像を図3に示す。図3(a)では、TiO₂粒子の形状が確認でき、表面粗さRaは192nmであった。一方で図3(b)では、図3(a)と比較して平滑な表面であり、Raは0.4nmだった。よって、TiO₂スパッタ膜は粒子膜と比べ平滑であることがわかった。また、図4に薄膜の表面粗さを比較したグラフを示す。TiO₂粒子を用いたスタンプでは、どの薄膜においてもRaが平均100nm以上であった。一方で、TiO₂スパッタ膜を用いたスタンプでは、どの薄膜においても平均0.4nm以下であった。したがって、TiO₂スパッタ膜を用いてスタンプを作製することで、高分子膜および転写薄膜の表面粗さを低減できることが確認できた。また、同スタンプを用いて光触媒援用TPを行うことで、平滑な転写薄膜が得られる可能性を示唆した。

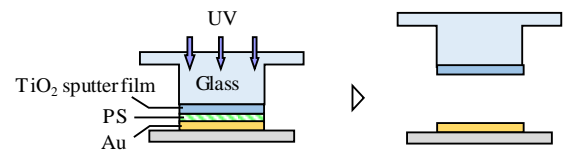


Fig. 1 Approach of this research.

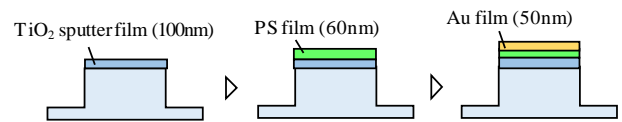


Fig. 2 Preparation of stamp

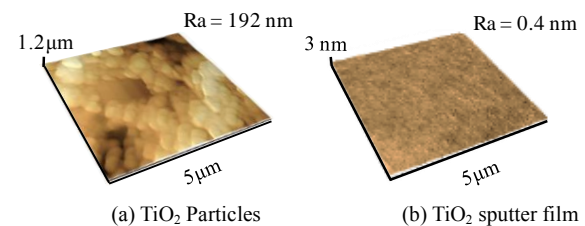


Fig. 3 AFM image of TiO₂ film.

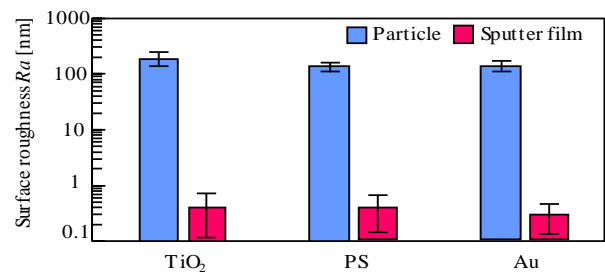


Fig. 4 Surface roughness of thin-film.

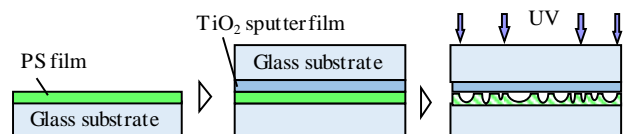


Fig. 5 Experimental procedure of photocatalytic degradation.

3. TiO₂スパッタ膜の光触媒効果が高分子膜に及ぼす影響

TiO₂スパッタ膜の光触媒効果が犠牲層となる高分子膜の分解に及ぼす影響を以下のように調査した。実験方法を図5に示す。あらかじめPSを成膜したガラス基板を用意し、これにTiO₂スパッタ膜を成膜したガラス基板に接触させる。その後、UVをドーズ量1.4kJ/cm²で照射し、両者を離れた後にPS膜表面をAFMで

観察した。

UV 照射前後の AFM 像を図 6 に示す。UV 照射後では深さ約 20nm のホールを多数確認した。これは、TiO₂ スパッタ膜が光触媒効果によって PS 膜を分解したことで生じたものだと考えられる。よって、ドーズ量 1.4kJ/cm² で PS を 20nm 分解できることが確認された。また、光触媒援用 TP を行う際に PS 膜全体を分解するためには、本実験の 3 倍以上のドーズ量が必要だと考えられる。

4. TiO₂ スパッタ膜を用いた光触媒援用トランスファプリント

2 章で作製したスタンプを用いて、光触媒援用 TP を行った。従来の TP では、薄膜の接着性向上のために基板を 150℃程度にまで加熱する必要があるが、本手法では薄膜の離型性向上が見込めるため、より低温で転写可能になると考えられる。図 7 に光触媒援用 TP 装置の構成および本実験の実験方法を示す。Z ステージを上昇させることで、ヒータで加熱した基板をスタンプと接触させ加圧し、装置上部の UV 照射装置によって UV を照射する。UV ドーズ量は 1.4 kJ/cm²、5.8kJ/cm² であり、基板温度は 100℃、転写圧力は 500kPa とした。

転写後の基板表面を図 8 に示す。UV を照射しない場合、Au は殆ど転写されず、また、図には示していないが、ドーズ量 1.4 kJ/cm² では Au 薄膜全体を転写することは出来なかった。一方で、5.8 kJ/cm² では Au 薄膜のほぼ全体が転写されている。1.4 kJ/cm² では PS 膜が完全には分解されず転写率が低かったが、ドーズ量を 4 倍に増加させることにより、PS 膜全体が分解され、離型性が向上したと考えられる。また、転写後の Au 薄膜表面を AFM で観察した結果を図 9 に示す。Au 薄膜の表面粗さ Ra は平均 0.4nm ほどであり、右図の先行研究と比較して平滑な表面であることが確認された。したがって、TiO₂ スパッタ膜を用いて光触媒援用 TP を行うことで、離型性を向上し平滑な薄膜の転写を実証した。

本研究の手法による転写薄膜の離型性向上を定量的に評価するために、次のような実験を行う。光触媒援用 TP 後にスタンプが基板から離型する際の力を離型力としてロードセル（東京測器研究所、TCLN-1KNA）を用いて測定した結果を図 10 に示す。従来の TP に比べ離型力は約 5N 減少し、かつ短時間での離型が可能となっている。一方で、TiO₂ スパッタに対して UV をドーズ量 5.8kJ/cm² で照射し、表面力測定装置（ELIONIX、ESF-5000plus）を用いて UV 照射前後の表面力を測定した。測定結果を図 11 に示す。UV 照射後には表面力は約 20μN 減少していた。以上の結果から、転写薄膜の離型性が向上することが定量的に示せた。

5. 結言

本研究では、TiO₂ スパッタ膜を用いた光触媒援用トランスファプリントによって、離型性を向上しつつ平滑な薄膜を転写できることが実証された。今後は、微細パターンを表面に設けたスタンプを用いて、光触媒援用 TP によるマイクロパターンニングを行う。

参考文献

- 1) 村上ほか, 精密工学会誌, **81**, 4, 344-348, (2015)
- 2) 案納ほか, 2017 年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2017), 869-870
- 3) D. Mardare et al, Applied Surface Science, **156**, (2000), 200-206

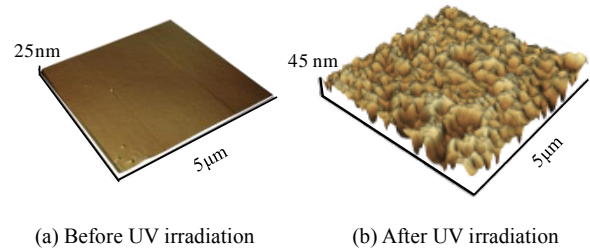


Fig. 6 AFM image of PS surface.

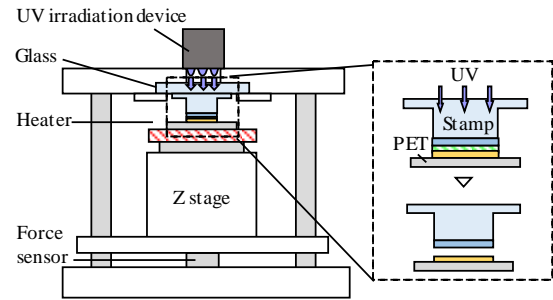


Fig. 7 Set up of photocatalyst-assisted transfer-print.

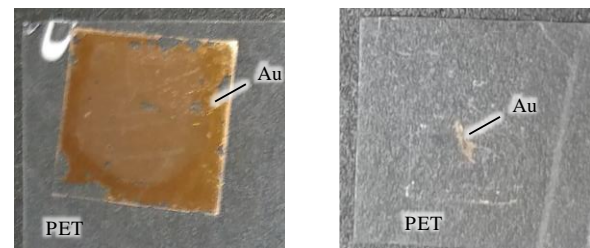


Fig. 8 Optical image of PET substrate after transfer-print.

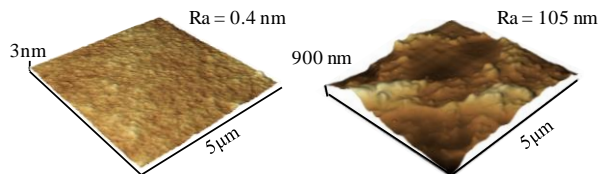


Fig. 9 AFM image of transferred Au surface.

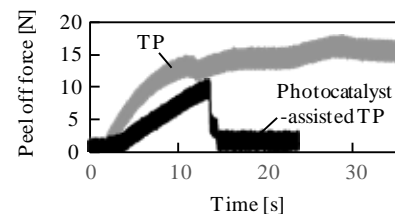


Fig. 10 Peel off force of stamp

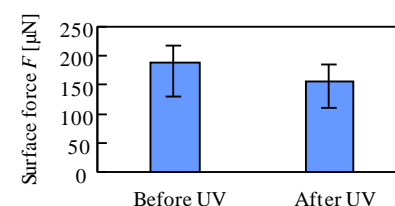


Fig. 11 Surface force of TiO₂ surface