

グリッド、LED用の光拡散構造など、光学製品への産業化が進んだ。

ところが、コロナ禍を境として2020年代に入ると、論文数が増加に転じ、新しい研究開発の動きが活発になったとも伺える動きを示している。

この動きの中身は、ポストスマートフォンとして開発が進められているAR(Augmented Reality, 拡張現実)用ガラスに不可欠な特殊な光導波路への応用研究である。その他、生体模倣やバイオセンサーなどの表面機能構造や、有機半導体や高屈折率材料などの機能性材料のナノ加工への応用が図られている。

このような多彩な加工は、一つの方式、方法では不可能で、多様なプレス成形の方式で具現化されている。その詳しい技術内容は以降の章で第一線の研究者、技術者の皆様から紹介いただく。

3. ナノインプリントの成立要件

いったいなぜ数千年を経てナノサイズのインプリントが、20世紀末にできたのだろうか？ また、その進展の原動力は何であったのだろうか？ この質問をChou先生に直接お伺いしたところ、誠に的確な回答が戻ってきた⁹⁾。

すなわち、

- ①微細なモールドが用意されていること
- ②モールドと基板がナノレベルで平滑かつ平坦であること
- ③離型が成功すること

の三つが成り立つことである。これは当たり前のようなものであるが、非常に意味深く、重要な基本事項である。①と②については、半導体技術の進展により電子線露光技術などの半導体ナノ加工ができあがっていた。また、ナノレベルで平滑、平坦なシリコンウエハー技術が確立されていた。③は、分子レベルの表面処理技術、とりわけシランカップリング技術による表面分子膜形成技術が開発されていた。

これらはいずれも20世紀後半に開発、確立された技術であり、当然古代文明には存在しなかった技術である。一見して当たりの要件であるが、ナノインプリントを実際に扱う段階ではその重要性を強烈なほど思い知らされることになるのである。そしてこれらの要件は今後の進展、産業化の基礎事項となると考えられる。

4. 産業応用へのあゆみ

ナノインプリントは、従来のリソグラフィの代替として、低コストでナノ構造を作製できることが一つの強みとなっている。加えて、多様な材料や、構造を扱えることが従来のリソグラフィにはない強みとなっている。

この両者の特徴を最大限に利用できる応用対象として、初期に実用化されたのが光学要素への応用である。この背景には、半導体や電子部品と異なり、多少の欠陥を含んでも光学性能には致命的な欠陥とならない点がある。最初の試みは、反射防止シートの作製である。コーン状の微細構造により、屈折率が連続的に変化するため反射を抑制できる。これが、ロールtoロールによる大面積の反射防止シートの作製や、大型ディスプレイ表面の反射防止構造に使われた。また、一時ブームになった三次元テレビ用のディスプレイ表面の回折格子構造や三次元ゲーム機のディスプレイへの産業化が図られた。

最近では、高屈折率材料を用いたダイレクトナノインプリントにより、ARやVR(Virtual Reality, 仮想現実)用ガラスに用いる傾斜型回折格子を用いた光導波路への応用が図られており、市場規模や付加価値も高く、ナノインプリントの有望な利用対象として注目されている。

また、LED光源の自動車用ヘッドライトの集光用レンズ構造や、同じく自動車用のデコレーション光源用の光学構造の作製にも利用されている。

光学素子への産業応用とともに、実用化されているものに生体模倣構造がある。反射防止構造は、そのまま表面撥水構造となるため、汚れ防止や構造の作製に利用されている。また、モルフォ蝶に代表される構造色の量産に、ナノインプリントが利用され、色素を用いない発色体として車両の塗装用塗料や化粧品に応用されている。

今後、光学要素への産業応用として、メタサーフェス、メタレンズ、フラットレンズなどが注目されている。これらは従来の複数のレンズを重ねる方式を、一枚の薄板で実現するものであり、スマートフォンのレンズ部分の薄膜化に向けたナノインプリントの応用が模索されている。

とりわけ、AR/VR用の光導波路のように、機能性材料を用いた機能性構造の作製は、ナノインプリントが得意とする応用分野であるため、ここ数年の間、研究開発が活発に行われている。

光学素子以外では、もともと「ナノインプリント・リソグラフィ」と名付けられたように、半導体集積回路素子への取り組みが一丁目一番地である。光学素子の作製に比べると、極めて精密な位置合わせが必要であり、欠陥の発生を限りなくゼロにする必要があること、時間当たりの生産性(スループット)が高いこと、他の半導体製造プロセスとの親和性があることなど、そのハードルは一気に高くなる。しかし、長年にわたる研究開発により、これらのハードルは

第3章 ナノインプリントにおける 分子挙動・シミュレーション・測定法

第1節 分子動力学法によるナノインプリント成形、 離型の分子挙動解析

大阪公立大学 安田 雅昭 平井 義彦

はじめに

ナノインプリントの特徴の一つは、極めて高い解像性にある。既に分子、原子レベルの解像性が実験的に検証されている^{1,2)}。

解像性のメカニズムを解明するために、レジストの変形プロセスをシミュレーションで理解するための研究がいくつか行われてきたが、パターンサイズが小さくなると、分子の挙動が顕在化し、従来の連続体力学が適応できなくなる。そのためパターンサイズが十数ナノメートルを下回ると、ポリマー分子の挙動を理解することが重要になる。

ここでは、分子動力学シミュレーションを使用して、ナノインプリントにおけるレジストの充填プロセス^{3,4)}と離型プロセス⁵⁾について解析し、レジストの挙動と分子サイズの関係について述べる。

1. 樹脂モデルと分子サイズ

ここでは、レジスト材料として、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 樹脂を用いる³⁾。PMMA モデルのモノマー構造を図1(a)に示す。計算コストを節約するために、メチル基とメチレン基は単位巨大原子であると仮定する(図1(b))。次に、モノマー構造を連結して、分子量 M_w がそれぞれ100, 1,500, 4,000の三つの大きさの異なるポリマー鎖構造(図1(c))とする。対応する重合度はそれぞれ、1, 15, 40である。最後に、同じ分子量のポリマー鎖をいくつか混ぜ合わせて、PMMA レジストモデル(図1(d))とした。単位体積内のモノマーの総数をすべての分子量で同じにするために、単位体積内のポリマー鎖の数を調整した。

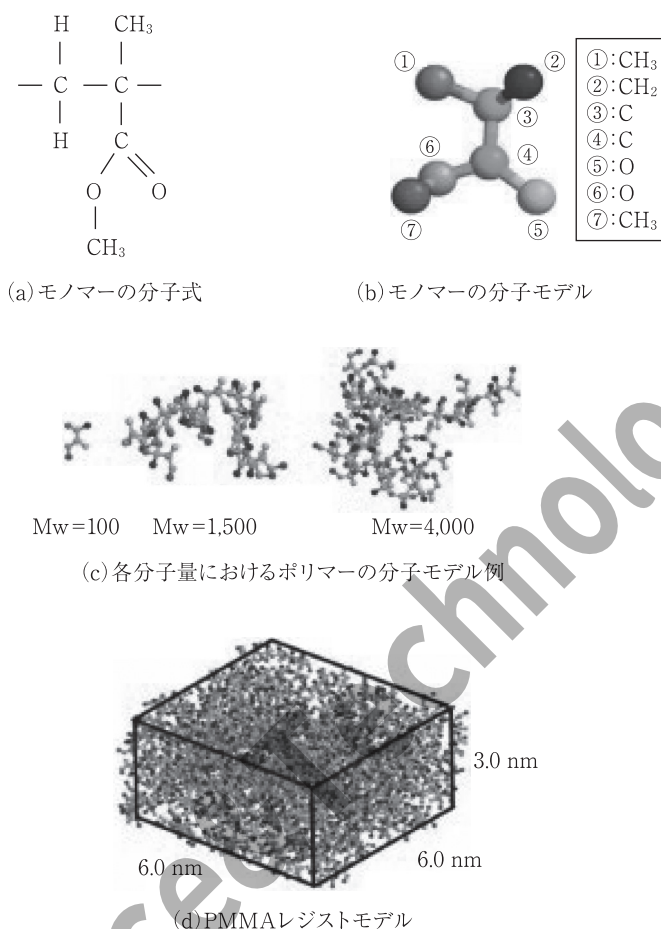


図1 PMMAの分子モデル(参考文献3)より引用・修正) (カラーの図は巻頭ページに掲載)

ここで、分子動力学計算によって得られたPMMAの分子量と分子径の関係を図2に示す。図中にはシリカガラスの分子径も示している。PMMAの分子径は、分子量に比例して巨大化していくことがわかる。よく使われる分子量が数万から十数万程度のPMMAでは、分子の大きさは数nmから10 nmにも及ぶことがわかる。他の高分子樹脂についても、側鎖の構造や主鎖の構造にもよるが、概ねこの程度である。

なお、ここで示した分子量のPMMAは、ナノインプリントで実際に使用されているものより小さく、これらのレジストは室温で液体の状態である。

これらの小さい分子量のレジストを選択した理由は、対応する分子サイズが、ナノインプリントで実験的に示されている限界解像度のサイズに匹敵するためである。また、モノマーレジストの優位性は、均一性、インプリント力および総サイクル時間の観点から実験的に実証されている。

2. レプリカモールドの必要性和その作製

ナノインプリントを行う際に、微細なパーティクルによるモールドの破損や、離型時に樹脂材料が付着したままになるなどのダメージにより、モールドが使用できなくなる事態が生じる。このため、生産の現場においては、原版となるモールドからレプリカを作製し、これをワーキングモールドとして生産に用いている。ここでは、これまでに取り組んだ何通りかのレプリカモールドの作製方法を中心に、その一端を紹介する。

2.1 Ni電鍍によるレプリカ作製

Ni鍍金は、DVDやブルーレイディスクなどの製造にも用いられているように、数百 nm の微細構造成形のスタンプ材として実績がある。ここでは、シリコン基板を加工した原版から、Ni電鍍によってそのレプリカを作製した例を紹介する⁶⁾。図6にNi電鍍によるレプリカモールドの作製方法を示す。最初は無電解Ni鍍金によって、原版となるシリコンモールドの表面に、厚さ100 nm 程度の無電解Ni鍍金層を作製する。その後、ここではNi電鍍によりNi厚膜層を形成し、レプリカモールドとした。

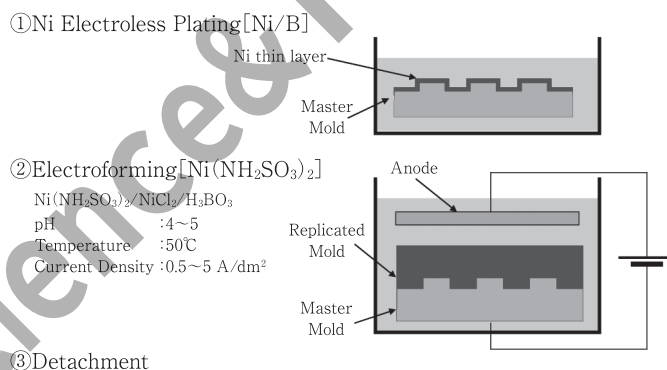


図6 Niレプリカモールドの作製方法

図7(a)に作製したモールドの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を、図7(b)に集束イオンビームによってパターン断面を観察した結果を示す。イオン顕微鏡像より、Niの粒塊が観察できている。用いたNi鍍金液の粒塊サイズは20 nmであり、これに対応した粒塊サイズとなっている。粒塊サイズがレプリカモールドの解像性の限界となる。

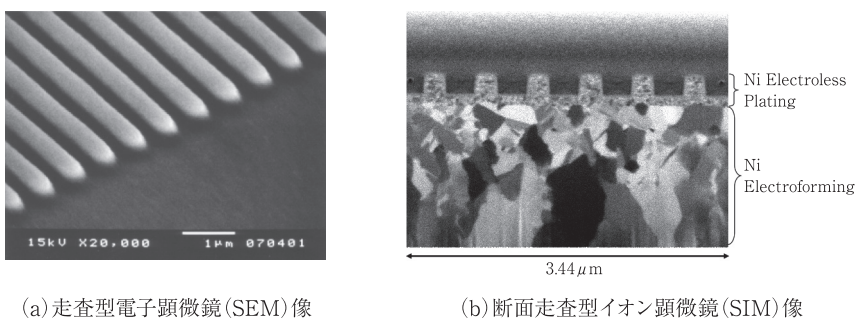


図7 Niレプリカモールドの作製結果(250 nm L&S)

図8および表1にマスターSiモールド、レプリカNiモールドとレジストへのナノインプリント結果について、それぞれの表面粗さ測定結果を示す。表面粗さは1.0 nm程度の劣化に過ぎず、原版表面構造を精密に転写できていることを示す。一方、無電解Ni鍍金表面には20 nm程度の大きさのグレインが現れており、SIM観察結果に対応した結果となっている。

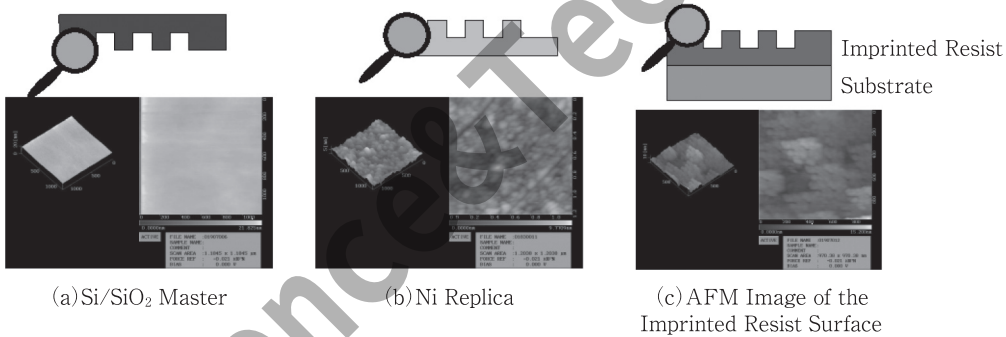


図8 原子間力顕微鏡(AFM)による表面粗さ観察

表1 原子間力顕微鏡(AFM)による表面粗さ測定

	Ra[nm]	Rz[nm]	RMS[nm]
Si/SiO ₂ Master	0.41	2.27	0.51
Ni Replica	1.05	6.48	1.31

	Ra[nm]	Rz[nm]	RMS[nm]
Imprinted Resist	1.43	8.17	1.84

(c) 偏光ボリュームグレーティング(Polarization volume grating : PVG)

体積ブラッググレーティングの一種であり、パターン化されたコレステリック液晶(CLC)をベースとしている。従来のCLCでは、水平面内では均一な液晶でありながら、垂直方向にらせん状のねじれが生じるが、PVGでは図11(c)に示すように、水平面内で周期的な構造となる。

これらの光導波路の特徴を表2に示す⁹⁾。小型軽量化が図れる回折型では、SRG方式が優位とされている。

表2 AR用光導波路(回折型)の方式と特徴⁹⁾

構造	効率	Form Factor	屈折率差	バンド幅	視野角
VBG	<10%	Medium	Small	Small	40°
SRG	<10%	Medium	High	Large	52°
PVG	<10%	Medium	Medium	Medium	50°

5.2 表面レリーフ型(SRG) 構造とナノインプリント

SRG構造の例を図12に示す。表面での面内方向の屈折率差を利用して回折により光の伝播を制御するものである¹⁰⁾。設計が比較的容易な方式が、回折格子を傾斜させた傾斜型である。傾斜方向に平行に光が入射すると、一次回折光が基材側から効率よく取り出せる。(図13(a))傾斜方向と逆向きから入射すると反射され伝播される。一方、外部から基材に垂直に入射した光は、傾斜方向に回折されて基材に取り込まれる(図13(b))。傾斜型に似た構造として、傾斜面を鏡面として連ねたブレード型や、その亜流として傾斜面を階段状に加工した多段構造がある。一方で、表面での屈折率を二値化して同様の機能を実現するバイナリー方式(図13(c))が提案されている。

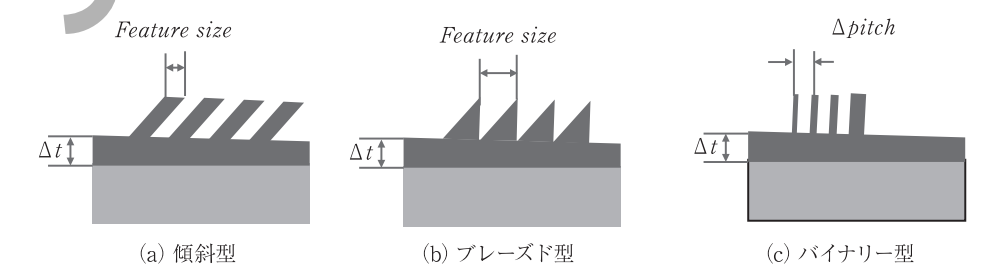


図12 SRGの断面構造

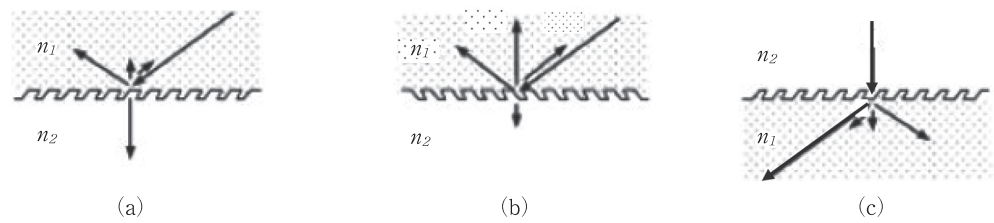


図13 傾斜型回折格子による光導波路の原理¹⁰⁾

5.3 ナノインプリントプロセス・材料に求められる性能

ここでは、ナノインプリントによる光導波路の作製について述べる。

表3に、SRGの各方式での特徴と、ナノインプリントに求められる要求項目を整理した^{11,12)}。

表3 SRG型光導波路の各方式とその特徴^{11,12)}

方式	傾斜型	ブレード型	バイナリ型
最小加工サイズ	>300 nm	>200 nm	>20 nm
ピッチ精度	—	—	>0.02 nm
傾斜角	10~45°	10~50°	—
残膜均一性 Δt	<20 nm	<20 nm	<20 nm
光学設計	易	易	難
光学性能	◎	○	◎
加工難易度	難	易	やや難

(1) ナノインプリント用高屈折材料

材料と大気との屈折率差を利用して光の進路を制御するため、UV硬化性あるいは熱可塑性高屈折率材料が必須となる。その屈折率は2.0程度が求められている。これが小さいと反射や回折が生じにくくなり、輝度や視野角の減少につながる。

高屈折率を得るために、金属ナノパーティクルを分散させた樹脂が市販されている。中に含まれるパーティクルの直径は数nm前後となるため、パターンの上部や角部分には十分に充填されない恐れがある。このため、最小20 nm程度のピラーパターンが必要なバイナリタイプの成形には注意が必要となる。さらに、パーティクルにより破断強度が低下する恐れがあるため、離型プロセスでの注意が必要となる。

したがって、全樹脂タイプの高屈折材料の実用化が望まれる。