

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14576

研究課題名(和文)表面微細構造を用いたナノ印刷技術の開発と光学応用

研究課題名(英文) Development of a nano-printing technique using surface fine structures and its application to optical devices

研究代表者

穂苅 遼平 (HOKARI, RYOHEI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：20759998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的である印刷線幅100 nm以下を実現するため、ナノインプリントで形成した表面微細構造に生じる毛細管力を利用したナノ印刷プロセスを開発した。その結果、印刷パターンとしては世界最小の80 nm線幅のパターンを印刷技術で形成することに成功した。これにより、近年注目されている印刷技術のエレクトロニクス応用のみならず、光学素子への新たな応用展開が見えてきた。実際に、ナノ印刷プロセスによるメタマテリアル光学素子を実証し、金属インクの焼成体でもメタマテリアルとしての光学特性が得られることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

80 nm線幅が形成できる印刷技術は、家庭用の高精細プリンターの解像度9600dpiと比較すると解像度31万7500dpiに相当し、30倍以上の解像度を実現した。従来の印刷技術は、文章、写真、イラストなどを紙に描く技術として知られているが、近年ではインクとして金属粒子を含むインクを用いて電気配線などをパターンニングするエレクトロニクス技術としても用いられている。本研究の成果により、これまで応用が制限されてきた微細構造を利用した光学素子への展開が可能になり、光学分野の新たな展開に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In order to realize the printing line width of 100 nm or less, which is the purpose of this study, we developed a nano-printing process using capillary force generated in the surface fine structure formed by a nanoimprint method. We succeeded in forming the world's smallest 80 nm line width pattern as a printing pattern by printing technology. As a result, not only the electronics application of printing technology, which has been attracting attention in recent years, but also the possibility of new application development to optical devices has been raised. In fact, the metamaterials by the nano-printing process were demonstrated, and it was shown that the optical property as a metamaterial can be obtained even with a sintered body of a metal ink.

研究分野：光工学、生産工学、微細加工

キーワード：印刷 ナノインプリント メタマテリアル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年の印刷技術の発展とともに、センサーや電子回路、発光素子などを含む電子デバイスを印刷技術で製造するプリンテッドエレクトロニクス分野が注目されている。印刷で電子デバイスを製造することは、現在のフォトリソグラフィを用いるプロセスより大幅に製造コストを下げられるだけでなく、環境負荷も軽減できる。印刷技術でフォトリソグラフィと同等、もしくはそれ以上のパターンニング精度を得るためには、基板上でのインクの制御技術の進歩が重要な役割を果たす。乾燥・焼結前のインクは流体であり、基板表面で濡れ広がってしまうため、微細パターンを得ることは難しい。最近では、この濡れ広がりを抑えるために、スクリーン印刷とオフセット印刷を融合した印刷方法や EHD（電気流体力学）技術を用いた印刷方法、被印刷基板への微細パターンの露光による局所的なぬれ制御を利用した印刷方法なども開発されており、微細印刷技術の新たな進展を見せている。

しかしながら、従来の印刷方法では、最小線幅・アスペクト比・生産性の並立が困難であると考えられてきた。スクリーンオフセット印刷では、生産性が高く、高アスペクト比の印刷パターンが形成できるが、最小線幅は約 $15\ \mu\text{m}$ である。EHD 印刷では、最小線幅が $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、高アスペクト比パターンが形成可能であるが、インクジェット印刷と同様にノズルからインクを一滴ずつ滴下するため、生産性が低く、設備費が高い。一方、露光による親液性領域と撥液性領域のパターンニングに基づいた印刷方法では、印刷方式がシンプルであり、最小線幅 $0.8\ \mu\text{m}$ を達成しているが、アスペクト比を大きくすることは難しく、最大で 0.3 程度である。また、露光技術を用いるため、光の回折限界などにより、さらなる微細化は困難である。

一方、微細構造を利用した光学素子は、回折格子、フレネルレンズ、モスアイ、フォトニック結晶、ワイヤーグリッド偏光素子、メタマテリアルなど多く提案されている。特に、サブ波長構造が必要なモスアイ、フォトニック結晶、ワイヤーグリッド偏光素子、メタマテリアルの構造を形成するためには $100\ \text{nm}$ 以下のパターンを形成する加工技術が求められる。従来、これらの構造は、電子線リソグラフィやステッパーなどのパターンニング装置を用いて作製されており、安価に大面積形成するのは困難であった。もし、これらの光学素子を印刷技術により作製できれば、身近な製品にも応用される展開も期待でき、さらには、金属インクを用いて作製することでこれまでとはまた異なる機能の発現も期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題は「表面微細構造を用いたナノ印刷技術の開発と光学応用」であり、生産性が高く大面積パターンニングが可能な印刷技術において、印刷線幅 $100\ \text{nm}$ を実現することを目的とする。本研究では、従来の印刷技術では困難なナノパターンニングを実現するために、ナノインプリントで形成した表面微細構造に生じる毛細管力を利用した印刷手法を提案する。本研究の実現により、従来のナノパターンニングに必要であった成膜、露光、現像、エッチング、洗浄等の工程を大幅に簡素化することができ、柔軟な樹脂フィルムに直接パターンニングすることも可能になる。また、印刷線幅 $100\ \text{nm}$ の実現により、微細構造を利用した光学素子を印刷技術で作製することも視野に入ってくるため、光学デバイス応用の可能性を探究する。

3. 研究の方法

幅 $100\ \text{nm}$ 以下の溝への導電性ナノインクを充填し、溝部だけにインクを残す印刷技術を開発する。溝形状およびインクと基材の濡れ性を制御し、インクの充填性に対するそれぞれの影響を検証するため、異なる溝形状に対応する凸形状のモールドの作製、基材の表面改質を行う。溝形状・溝幅・アスペクト比・ぬれ性（表面張力）・インクの粘性の各パラメータに対するインクの充填性は、接触角計、電子顕微鏡、インピーダンスアナライザ、粘弾性計などを用いて定量的な評価を行う。電気抵抗の測定により、インクパターン中の気泡などの欠陥を確認することができる。また、インクの充填率は、微細溝の体積に対するインク体積の割合であり、実測した抵抗値とインクの抵抗率から算出する。

本印刷プロセスのナノインプリント用モールドは、シリコンウエハを用いて、電子線リソグラフィと反応性イオンエッチングにより作製する。エッチング条件の調整により、垂直性の高い断面形状やテーパ形状に加工可能である。また、フィルム基材に微細溝を精度良く形成することが重要であり、ナノインプリントプロセスの条件だしを行う。また、溝部以外に付着した不要インクの除去方法を開発する。

開発したナノ印刷プロセスを用いて光学素子の試作を行う。得られた印刷パターンと光学特性の相関関係を解析する。光学特性は、分光器を用いて透過スペクトルと反射スペクトルを測定評価する。実測した光学スペクトルと光学シミュレーションの結果を比較し、インクの光学的物性について知見を獲得し、インクパターンによる光学素子の応用可能性を明らかにする。

4. 研究成果

開発したナノ印刷プロセスを図 1 に示す。まず、シリコンウエハに得たいパターンを加工したものをモールドとして、樹脂フィルム基板の表面に対して熱インプリント法により、ガラス転移温度よりも高温環境でモールドを樹脂フィルム基板に押し当て加圧する（図 1(a)）。次に、ガラス転移温度よりも低温に冷却された後、離型することで溝パターンが形成される（図 1(b)）。次に、形成した溝に対して、金属インクをスキージングにより充填する（図 1(c)）。この処理で

溝部にインクが充填できるが、溝部以外にもインクが残ってしまうため、溝部以外の不要なインクをスキージングにより除去する。最後にオープンを用いて焼成することで、金属インク焼成パターンを形成することができる(図1(d))。開発したナノ印刷プロセスによる印刷結果を図2に示す。ナノインプリント技術、ぬれ制御技術、印刷技術を組み合わせることで、印刷パターンとしては世界最小の80 nm線幅パターンを印刷形成すること成功した。また高いアスペクト比パターンの印刷テストも行っており、線幅100 nmパターンにおいてはアスペクト比5、線幅800 nmパターンにおいてはアスペクト比25を実現している。

この微細パターンが形成できる特長を活かして、メタルグリッド型の透明導電性フィルムの試作を行った(図3(a))。断面写真から、フィルム表面に形成された溝に金属が充填されていることが確認できる。メタルグリッドのピッチはモールドデザインにより制御することができ、それによりシート抵抗及び透過率が変化することを確認した(図3(b))。線幅3.0 μm 、ピッチ150 μm のとき、基板フィルムを含む透過率82.7%が得られ、そのときのシート抵抗は5.1 Ω/sq であり、市販の酸化インジウムスズによる透明導電膜より優れた値を得ることができた。また、曲げ試験の結果では、曲率半径5 mmまでシート抵抗値の変化率は5%以内であった(図3(c))。以上により、曲面形状製品にも用いることができる透明導電性フィルムを実現することができた。

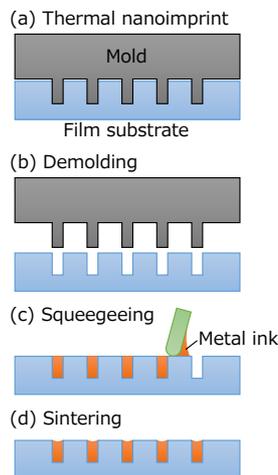


図1 開発したナノ印刷プロセス

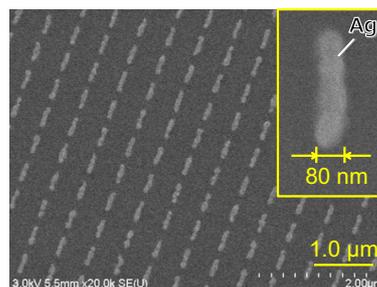


図2 ナノ印刷による80 nmパターン

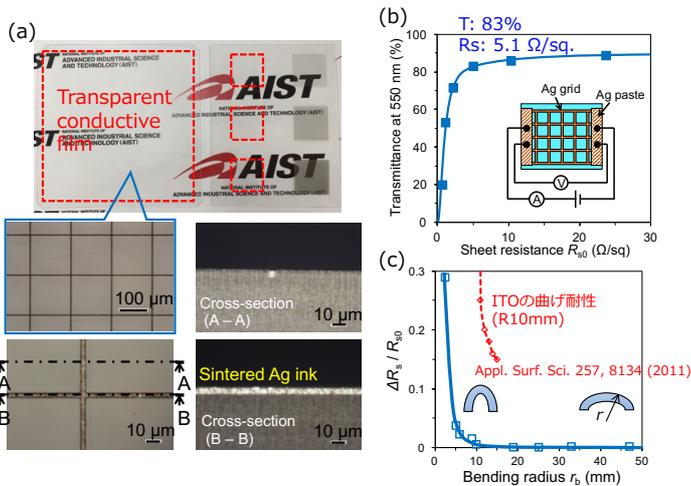


図3 試作したメタルグリッド型透明導電性フィルム

次に、ナノ印刷技術によるインクパターンの光学応用の可能性を実証するため、可視光域で機能するメタマテリアルの光学特性について調べた。メタマテリアルは入射光の波長よりも小さなサイズの人工構造体で構成され、その構造の形状や構成材料によって光学特性を制御することができる。一般には、スパッタリングや蒸着などの真空成膜装置と電子線描画装置を利用してナノ金属構造体を形成するが、本研究では、インクで構成されるナノ構造体を作製し、構造の形状に依存する光学応答を観測することに成功した。図4(a)は印刷で作製したメタマテリアルである。メタマテリアル構造として代表的な、ナノロッド型メタマテリアル(図4(b))、分割リング共振器型メタマテリアル(図4(c))、電磁誘起透明化メタマテリアル(図4(d))を作製した。図5は印刷形成したナノロッド型メタマテリアルの透過スペクトルである。実線が実験値、破線が計算値である。ロッドの長さに対応して、共振波長(透過率の落ち込みが見られる中心波長)のシフトが確認できる。また、偏光依存性も確認でき、明らかに構造の形状に対応する光学特性が得られた。また数値計算の結果と比較して、透過率の値や共振波長にわずかな差異が見られるものの、ロッドの長さに対応する共振波長シフトの傾向など定性的に良く一致した結果が得られた。分割リング共振器型メタマテリアル、電磁誘起透明化メタマテリアルの印刷結果においても、成膜された金属材料を材料パラメータとした数値計算結果と良く一致し

た結果が得られており、金属インクを用いて印刷形成したメタマテリアル光学素子の応用可能性を示す結果を得た。また、本検討において、幅広い粘度のインクで 80 nm 線幅の印刷パターンを実現した。開発したナノ印刷技術は、表面微細構造とインクのぬれ性が印刷結果に大きな影響を与える。基板表面のぬれ制御により、約 10 mPa・s の粘度のインクおよび 100 Pa・s のインクを用いて 80 nm ナノメートル線幅のパターン形成に成功した。幅広い粘度のインクに対応できるプロセスを開発することは、インクを構成するパラメータ（溶媒、ナノ粒子含有率、ナノ粒子の種類、粒径など）の変化に対応でき、インクパターンを利用した光学素子開発において重要である。

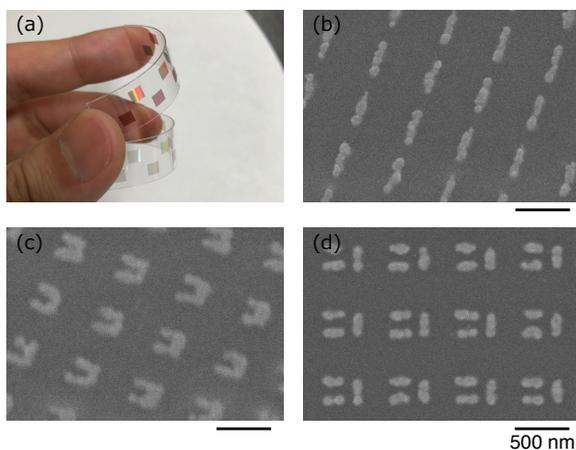


図 4 ナノ印刷により作製したメタマテリアル

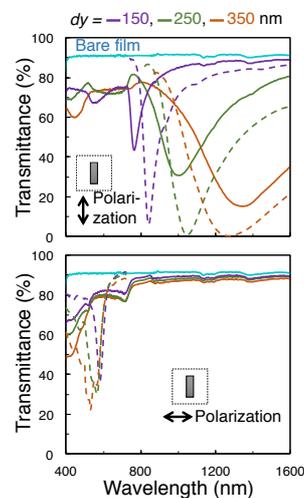


図 5 印刷したナノロッドの光学特性

今回の印刷メタマテリアルの開発で、金属ナノ粒子インクの焼成前後で光学特性が大きく変化することを見出し、焼成前、焼成途中の金属ナノ粒子インクを利用したナノコンジットメタマテリアルの作製、評価を行った。図 6 は作製したディスク型ナノコンジットメタマテリアルである。オープンでの焼成条件を変えたときの電子顕微鏡像によると、焼成が進むにつれてナノ粒子が成長し、サイズが大きくなってその集合体がディスク形状を形成していることが確認できる。厚さ 150 nm のナノディスク形状の銀ナノ粒子インクパターンにより、波長 430 nm 付近で 99.5% の吸収率が得られた。これは成膜された銀ナノディスクにより発現する光学特性とは異なる特性であり、ここまで大きな吸収率は計算では示さない。以上により、金属ナノ粒子インクを用いることで、成膜されたメタマテリアルでは得難いような特長を持つ光学素子の実現可能性が新たに示された。

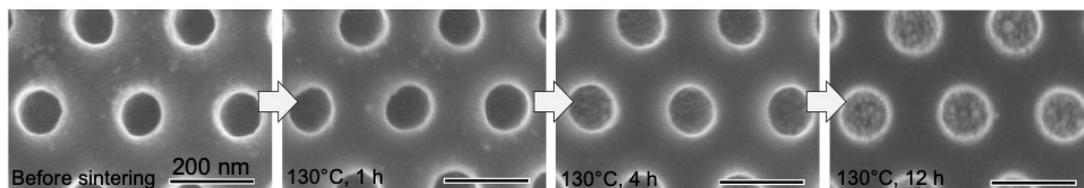


図 6 作製したディスク型ナノコンジットメタマテリアル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- [1] R. Hokari, K. Kurihara, E. Higurashi, and H. Hiroshima, "Optical evaluation of nanocomposite metamaterials fabricated by nano-printing technique utilizing silver nanoink," *Microelectron. Eng.*, 211, 44–49 (2019) doi:10.1016/j.mee.2019.03.024. 査読有り
- [2] R. Hokari, K. Kurihara, N. Takada, and H. Hiroshima, "Printed optical metamaterials composed of embedded silver nanoparticles for flexible applications," *Opt. Express*, 26, 10326–10338 (2018) doi:10.1364/OE.26.010326. 査読有り
- [3] R. Hokari, K. Kurihara, N. Takada, and H. Hiroshima, "Development of simple high-resolution embedded printing for transparent metal grid conductors," *Appl. Phys. Lett.*, 111, 063107 (2017) doi:10.1063/1.4997927. 査読有り

〔学会発表〕 (計 1 件)

- [1] 穂苅遼平, 栗原一真, 日暮栄治, 廣島洋, "Optical evaluation of printed optical metamaterials composed of silver nanoink," 44th Micro and Nano Engineering (MNE 2018), Copenhagen, Denmark (2018).

〔図書〕(計3件)

- [1] 穂苅遼平, 栗原一真, “プラスチック材料への微細・厚膜印刷技術 ～透明導電性フィルムや加飾製品等への展開～,” プラスチックス(日本工業出版株式会社), vol. 69, pp. 6-10 (2018).
- [2] 穂苅遼平, 栗原一真, “ナノインプリント法を用いた埋込印刷,” 成形加工 (一般社団法人プラスチック成形加工学会) , vol. 29, pp. 460-463 (2017).
- [3] 穂苅遼平, 栗原一真, “インプリント法を用いたファインスクリーン印刷技術の開発,” プリントッド・エレクトロニクスに向けた材料～プロセス技術の開発と最新事例～ (株式会社技術情報協会) pp. 350-355 (2017).

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/hokariryoei/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

穂苅 遼平 (HOKARI, Ryohei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・集積マイクロシステム研究センター・研究員
研究者番号：20759998