

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420067

研究課題名(和文) ロールナノインプリント法による金属ナノ構造転写技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of nano metal pattern transfer technique using roll nanoimprint method

研究代表者

谷口 淳(Taniguchi, Jun)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：40318225

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ロールナノインプリント法により、プラスチック基板上への金属ナノ構造転写技術の確立を行った。具体的には、樹脂製のレプリカモールドを作製し、このパターンの底部にのみ銀インクを残し、この部分を光硬化樹脂で取ることで、プラスチック基板上に絶縁分離された金属のナノパターンの作製が可能となった。使用した技術は、ロール動作と液体分離による余分な銀インクや樹脂の除去である。この結果、転写速度が10 m/minと高速の場合でも、100nmを切る銀ナノパターンを作製できた。さらに、ロールプレス法による金属ナノパターン積層技術を開発し、10層の積層構造が可能となった。また、プラズモンによる発光も確認した。

研究成果の概要(英文)：Establishment of fabrication technology for metal nano pattern on plastic film via roll to roll (RTR) nanoimprint lithography (NIL). Using techniques are replica mold on roll base and removal of excess silver ink. The base pattern transfer process was UV nanoimprint lithography and silver nano patterns were obtained on UV curable resin surface. As a result, high speed pattern transfer of silver line pattern, which had less than 100 nm feature size, is possible by RTR UV-NIL. Furthermore, roll press method can fabricate stacking metal nano pattern layers. We have fabricated ten layers silver pattern by roll press method and stacking metal nano pattern film had red color. This color is coincide with plasmonic resonance wavelength.

研究分野：ナノテクノロジーを用いたものづくり

キーワード：ナノインプリント 銀インク 光硬化性樹脂 ロール技術 金型 レプリカモールド 離型性 積層構造

1. 研究開始当初の背景

研究開発当初、ロールトゥロールの印刷技術でフラットパネルディスプレイなどを製造する「プリントド・エレクトロニクス」の研究が盛んに行われていた。これは、各種印刷技術を応用したものであるが、パターンサイズはミクロンオーダーであった。この分野では、微細化よりもリソグラフィを用いず、速く低コストに製品を作ろうという風潮がある。しかし、プラスチック上にナノ金属パターンを形成することで様々な応用展開が可能になる。光学素子では、ワイヤグリッド偏光子、プラズモンデバイスなどがあり、電子デバイスでは、有機トランジスタ、クロスバースメモリーなどがある。これらは、プラスチックの特徴である曲げられる、軽量、透明性を生かしてフレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスへの応用も可能である。さらに、マイクロ TAS や医療分野への応用も期待でき、この場合はディスプレイ用にプラスチックで安く作製できるというメリットがある。これらのデバイスの例としては、マイクロ TAS 内に検査結果を処理する電子回路を金属配線で作り込んだり、電気泳動用の電極にしたりすることなどが挙げられる。また、ナノ金属構造表面をマイクロ TAS 内に形成できれば、表面積が大きくなり金属の触媒反応により検査が速く完了するなどの応用も期待できる。このように、プラスチックは絶縁体であるため、金属の導電性を生かすことができ、さらに、ナノオーダーの金属配線や金属構造を付与すると、上記のような高付加価値なプラスチックデバイスが多方面で応用・実用につながると考えられる。さらに、現在、稀少元素枯渇の問題がある。現状では、携帯電話から金などの貴金属の回収がおこなわれているが、プラスチックは分解が容易なため、プラスチックデバイスを用いれば、貴金属の回収効率がアップし、さらに簡単に回収できると考えられる。このように、ナノ金属パターン付きプラスチックデバイスは、多方面への応用・実用が創出できるだけでなく、クリーンでサステナブルな環境形成にも役立ち、社会に対しても広範囲に貢献できる。

2. 研究の目的

上記研究当初の背景を踏まえ、プラスチック基板やプラスチックフィルム上にナノオーダーの金属配線や金属構造を形成する技術を、ロールナノインプリント法を用いて確立することを目的とする。

また、実際の応用としては、ナノワイヤ透明電極やプラズモンデバイス等の作製と評価を行うことも目的とする。

さらに、ロールナノインプリント法で、100 nm 未満の解像度で転写速度 6 m/min 以上（樹脂転写と同じ速度）の金属転写性図能を目指す。

3. 研究の方法

ナノオーダーの金属構造を作製するにあたり、マイクロコンタクト方式では限界があることがわかった。マイクロコンタクト方式とは、金型の表面に金属を蒸着などで付着させ、その最表面の部分に付着している金属を転写側のプラスチックなどに押し付けて転写するという方式である。この方法は、サブミクロンくらいの細かいパターンの場合、最表面部分がプラスチック基板にきちんと接触せずに、転写のエラーが多いことがわかった。特にドット状（金型形状としてはピラー形状：このトップ部分を転写する）のパターンは、転写エラーが多いことがわかった。そこで、ロールトゥロール（Roll to roll: RTR）でのナノインプリントリソグラフィ（Nanoimprint Lithography: NIL）を行う前に、ナノオーダーの金属パターンを転写する方法を考案した。これは、モールドの溝部分のみに金属を残し、その後、UV 硬化性樹脂を流し込んで、UV 光を照射し硬化させ、溝部分の金属を UV 硬化樹脂の上に乗せて押し取るという方法である。この方法を用いないとナノオーダーの金属転写は難しい。この方法を開発したあと、大気中で RTR ナノインプリントができるように銀インクを用いた転写方式を開発した。この時には、金属パターンは、樹脂の上に乗せるので樹脂の残膜を薄くしないと透過率などが落ちる。また、余分な銀インク部分も取る必要がある。これを改善するために液体分離方式（Liquid Transfer Imprint Lithography: LTIL）を用いて液状のときに余分な部分を除去した。さらに、この LTIL を用いることで、金属の積層構造の作製が可能となった。この時には、ロールプレス方式を用いて樹脂の中間層を制御することが可能となった。積層技術は、プラズモンメモリやカラーフィルタなどの作製に有効である。以上の開発した手法に関して、詳細に説明する。

(1) ナノ金属パターン転写技術の開発

図 1 に転写プロセスの工程を示す。まず、2 種類のマスターモールドからレプリカモールドを作製した。マスターモールドの形状は、ピラー、ホール形状で、両方とも直径が 260 nm でピッチは 500nm である。深さ、高さは、500nm である（図 1（1））。このマスターモールド上にアクリル系の UV 硬化性樹脂の PAK-01 CL（東洋合成工業）を滴下し、ポリエステルフィルム コスモシャイン A4300（東洋紡績）を被せ、UV 光を照射して硬化させる（図 1（2））。硬化後、マスターモールドから剥がすことにより、反転形状のレプリカモールドが得られる（図 1（3））。次に、このレプリカモールドに離型処理を施した。このときは、クロム（Cr）膜を真空蒸着で積層させ、大気中で酸化させてこの酸化膜を離型層とした（図 1（4））。ここでは、酸化膜で離型性を出させているが、この他に

も、フッ素系のシランカップリング剤をコーティングして離型性を出すことも可能である。

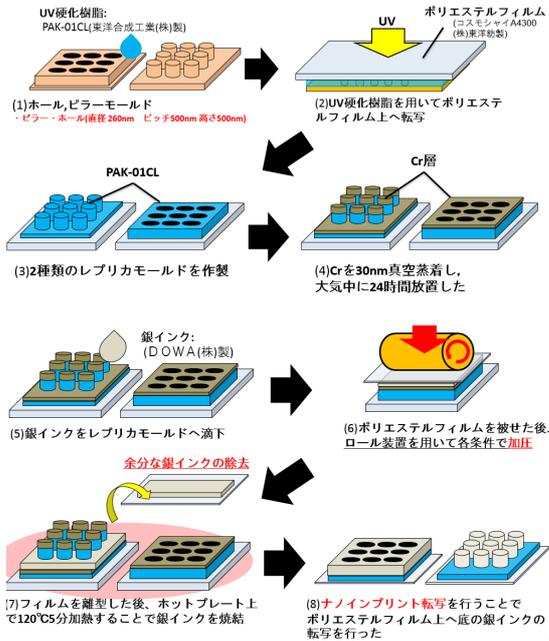


図1 . ナノ金属パターン転写プロセス

次に金属パターンを作製するために銀インク(DOWA)を滴下した(図1(5))。次に銀インクが分離してパターンを形成するように、モールドの上面にある銀を除去した。つまり、ピラー形状の場合、ピラーのトップ部分の銀インクを除去し、ホール形状の場合、底部に銀インクを残し、上面部の銀インクを除去した。これを行うのに、銀インク滴下後の表面にポリエステルフィルムを被せ、ロールプレスをして、トップ部分の銀インクを除去した(図1(6))。その後、銀インクの溶媒を飛ばして銀にするために120°Cで5分加熱した(図1(7))。この後、銀インクが底部に残っているレプリカモールドにUV硬化樹脂を滴下して、UV-NILを行うことで、銀ナノパターンの転写が可能となる(図1(8))。このように、レプリカモールド底部のパターンをUV硬化樹脂で掬い取ることで、分離された金属のナノパターン転写が可能となる。

(2) RTR UV-NIL による金属パターン転写技術の開発

(1)のプロセスは、ロール動作ではないので、上記と同じことをロールで行うプロセスを開発した。まず、図2にRTR UV-NIL装置の概要を示す。また、ロールコーターはH26年度に設備備品費(RTRインプリント装置用ロールコーターユニット)で購入したものである。この装置でロールコーター部は、銀インクを均一に薄くコーティングするために用いる。使用方法は、金属ロールに銀インクを滴下し、このロールが回転しパーコート

ーで薄く延ばされる。さらに回転していくとRTR装置のフィルム(ウェブとも呼ぶ)に薄く延ばされた銀インクがコーティングされる。その際、フィルム裏側からのソフトロールで、銀インクとフィルムを密着させ塗工する。

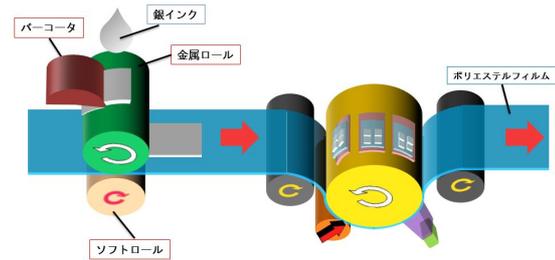


図2 ロールコーターを備えた RTR UV-NIL 装置の概略

その後、フィルムは右側に送られてロール金型によってパターニングされるが、この時の動作は、次の図3のようになる。

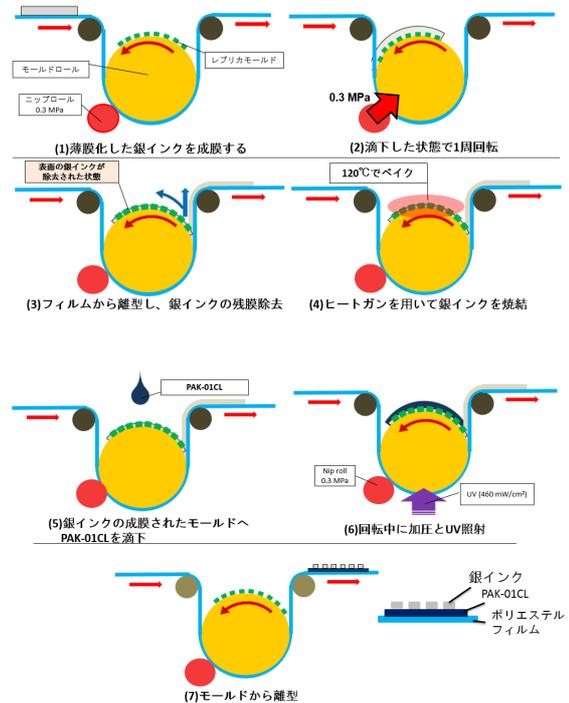


図3 .RTR 動作での銀ナノパターンの転写プロセス

まずロールコーター部で薄くなった銀インクが載っているフィルムをロール部分に移動させる(図3(1))。このとき、ロール状には、フィルムで作製したレプリカモールドを両面テープで貼り付けておく。その後、ロール部分で、銀インクとパターンが付いたレプリカモールドが接触し、反時計回りに回転し、ニップロールで0.3MPaの加圧を加える。ここで、パターン表面銀インクが載せら

れる(図3(2))。その後、ロールを回転させることで、余分な銀インクは、搬送フィルムに載せて取ることができ、パターン部には、銀インクがパターン底部のみに付着した状態になる(図3(3))。この動作は、液体分離動作(LTIL)といい、液状のものを薄くすることが可能である。その後、ヒートガンで120℃で銀インクを焼成した(図3(4))。これは、一周目の動作であるが、次に、銀の状態になっているレプリカモールド上にPAK-01 CLを滴下して、RTR UV-NILを行う(図3(5))。動作はフィルムを左から右へ搬送していき、ロール部分でまず、ニップロールにより、PAK-01 CL樹脂が押し込まれ、その後UV光を照射することで、樹脂が硬化される(図3(6))。その後、ロール回転とともにレプリカモールドから銀+樹脂が剥離しパターン転写が可能となる。これによって、RTR方式でも金属のナノパターンングが作製できる。

(3) ロールプレス法によるナノ金属パターン積層技術の開発

次にロールプレス方式とLTILを応用して、ナノ金属積層技術を開発した。このプロセスを図4に示す。これまでのプロセスと似ている部分も多いので、その部分は割愛する。まずレプリカモールドを図4(1)~(3)の工程で作製する。その後、Crを蒸着させ(図4(4))、フッ素系シランカップリング剤のオプツールDSX(ダイキン工業)で離型処理を行った。その後、離型処理されたレプリカモールドに銀インクを滴下し(図4(6))、ポリエステルフィルムを被せて、ロールで圧力を加え、銀インクをホール形状の底に押し込む(図4(7))。この部分はRTRでは、図3(2)(3)と同様の動作である。ロールプレス圧力は、15 MPa、回転速度は、0.8 mm/sで行った。このロールプレスは、90度レプリカモールドを回転させ、銀インクを滴下して行った(図4(8)~(10))。これは、ホール底部に銀インクを押し込む際に、1回だと欠損がみられたからである。2回行うことで、エラー率は1%まで低減できることもわかっている。この2回のLTILで余分な銀インクは除去されているので、ベークして銀を焼成した(図4(11)~(12))。次に積層に必要な中間層をPAK-02(東洋合成工業)で作製した。この樹脂はPAK-02より低粘度であるため、薄い中間層形成がかるのである。方法は、スピナーで塗布後、UV硬化をして、ポリプロピレン(PP)を剥がすことで薄い中間層を形成した(図4(13)~(14))。また、銀がホール底部に残っているレプリカモールドに対しても、同様にPAK-02を滴下してLTILを行い、余分な光硬化樹脂を除去した(図4(15)~(16))。これで、積層の準備が整った。

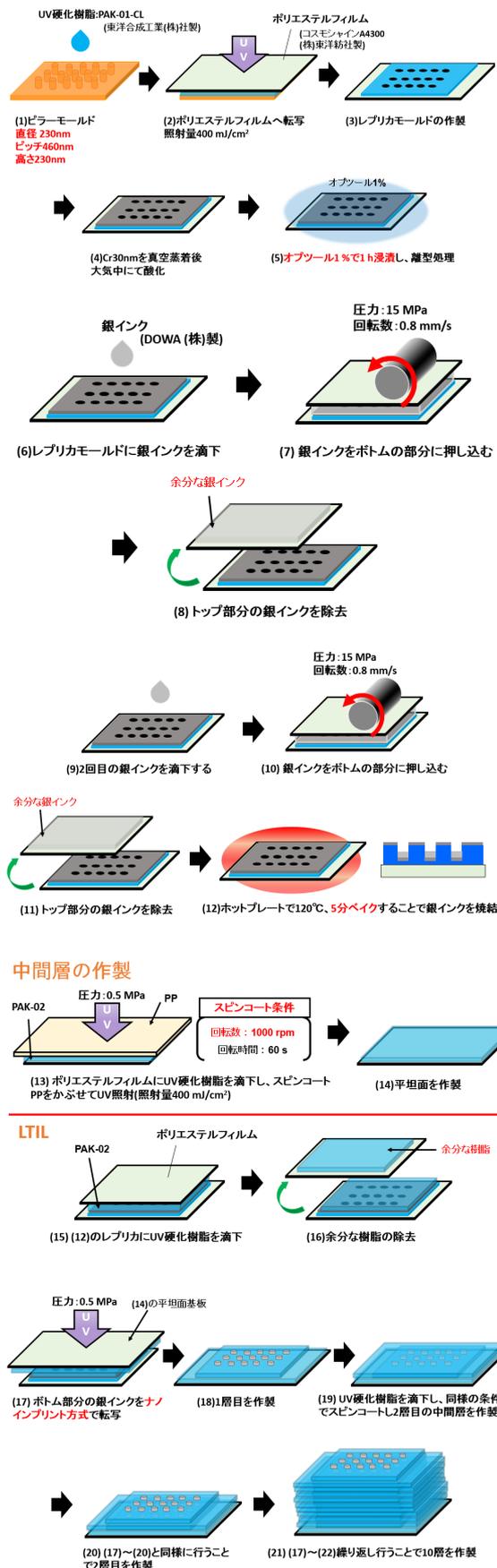


図4. ロールプレス法によるナノ金属パターン積層プロセス

積層は、銀インクがホール底部に残っているレプリカモールド(図4(16))に中間層(図4(14))を重ねてUV-NILを行い樹脂上に銀パターンを形成した図4(17)。これを剥がすことにより、1層目が完成する図4(18)。その後、この1層目に、中間層形成と同じ用にスピコートをして、LTILをして薄膜の中間層を作製し(図4(19))、その上に、他の銀インクがホール底部に残っているレプリカモールドを重ねてUV-NILを行った(図4(20))。これによって2層目が積層される。これを繰り返すと積層構造の作製が可能となる図4(21)。今回は、10層までの積層を行った。

4. 研究成果

(1) ナノ金属パターン転写技術の開発

図5に、ピラーモールドの底部を転写したホールパターンの銀パターン転写結果を示す。

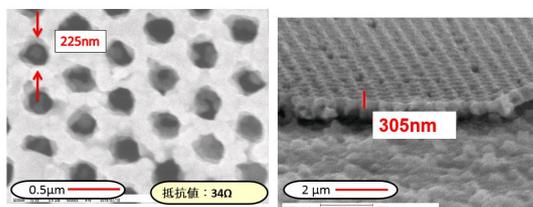


図5. 銀ホールパターン転写結果

この結果より、光硬化性樹脂の上に、305 nm(モールドは500nm高さ)厚さの銀のホールパターンが作製できた。これは、ホール底部は、樹脂になっており、銀はつながっていない状態である。また、このようなメッシュ状のものはつながっているため、抵抗を測定したところ34 / であった。しかし、この方式でもホールモールドを用いた、ドットパターンの転写は、エラーが多かった。これは、加圧が平行平板NIL装置の場合足りないためと考え、RTR やロールでのプレスが必要となった。

(2) RTR UV-NIL による金属パターン転写技術の開発

次に、RTR UV-NIL による銀ナノパターン転写結果を示す。図6は、転写速度が10 m/min の時の結果である。

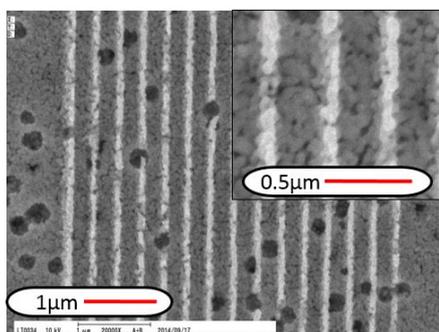


図6. RTR UV-NIL による微細銀線作製結果

転写された銀線は、100 nm 未満(95nm)であり、また、転写速度も10m/minと当初の目標100 nm 未満、転写速度6 m/minを満たすことができた。ただ、やはり、転写速度が速いとエラーが多くなる傾向にあり、転写速度を0.6 m/minで行った結果を図7に示す。

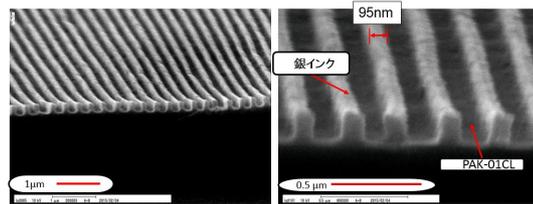


図7. ナノ銀線転写結果(転写速度0.6m/min)

図7より、低速にしたほうがエラーなく転写できることがわかった。これは、銀インクがレプリカモールドから離型するときに着が生じてエラーになると考えられるので、今後は、離型処理などを調べていけば、より高速でエラーの少ない転写が可能であると考えている。

(3) ロールプレス法によるナノ金属パターン積層技術の開発

図8にロールプレス法により作製された10層の積層構造の断面図を示す。

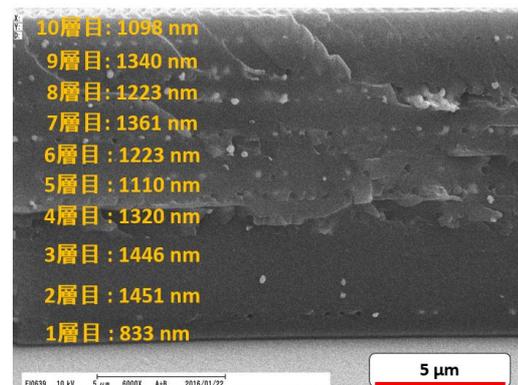


図8. 10層積層構造の断面図

このSEM写真より、各層1000nm前後に制御されていることがわかる。また、各層白く見えるところが銀ドットパターンである。銀ドットはまだアライメント(整列)技術が完成されていないため、断面から外れた場所でのドットが見えていない。このパターンは、肉眼でも赤色の発色がみられる。次に、転写総数と反射強度の関係を図9に、プラズモン共鳴値の理論値と実験値の関係を図10に示す。図9より、積層数が多くなるにしたがい、赤色の波長の反射が多くなることがわかる。これは、プラズモンカラーフィルターなどを作製する際に、発光強度を制御できる可能性があることを示している。また、図10は、プラズモン共鳴値の計算値(銀球210nm径)と反射率(10層の場合)の関係を示している。この結果から、理論値通りの反射が

出ていることがわかる。

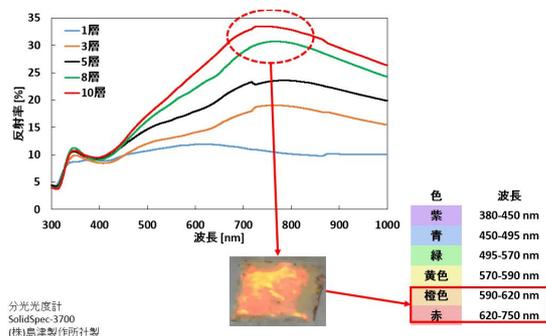


図 9 . 積層数と反射強度の関係

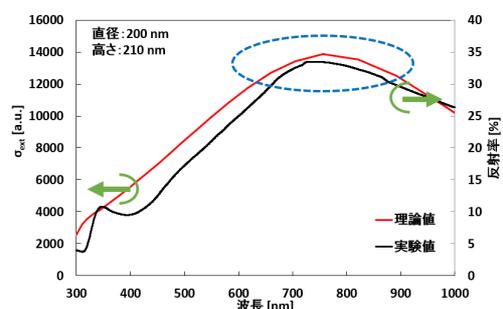


図 10 . プラズモン共鳴値 (理論値 : 左軸) と反射率 (右軸) との関係

以上のことから、金属のナノパターンを印刷のように転写できることが可能となった。また、銀インクを用いることで、大気中でも行え、高速化につながる。現状も、真空プロセス、RTR での金属ナノ転写の研究は世界中でも盛んに行われているが、本報告の内容は、それらの一歩先を行っていると考えている。

5 . 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 5 件)

Takahiro Tsuji, Jun Taniguchi, Stacking of nanoscale metal dot array using liquid transfer imprint lithography with roll press, MICROELECTRONIC ENGINEERING, 査読有, 141 巻, 2015, 117-121

DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.008

Masatoshi Moro, Jun Taniguchi, and Shin Hiwasa, Removal of residual layer by liquid transfer imprint lithography using roll-to-roll UV-NIL, MICROELECTRONIC ENGINEERING, 査読有, 141 巻, 2015, 112-116
DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.01.040

Masatoshi Moro, Jun Taniguchi, Fabrication of antireflection structure film by roll-to-roll ultraviolet nanoimprint lithography, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, 査読有, 32 巻, 6 号, 2014, 06FG09-1-06FG09-9 頁

DOI: http://dx.doi.org/10.1116/1.4901877

Ryuichi Wakamatsu, Jun Taniguchi, Nanoscale metal pattern-transfer technique using silver ink, MICROELECTRONIC ENGINEERING, 査読有, 123 巻, 2014, 94-99

DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.05.021

Hiroshi Yoshikawa, Jun Taniguchi, Go Tazaki, Toshiyuki Zento, Fabrication of high-aspect-ratio pattern via high throughput roll-to-roll ultraviolet nanoimprint lithography, MICROELECTRONIC ENGINEERING, 査読有, 112 巻, 2013, 273-277

DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.117

〔学会発表〕(計 4 件)

T. Uchida, N. Unno and J.Taniguchi, Metallic Antireflection Structure Made from Silver Ink Using Liquid Transfer Imprint Technique, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama International Conference Center, Toyama, Japan, 2015 年 11 月 13 日

K. Ojima, N. Unno and J.Taniguchi, Fabrication of Isolated Metal Dot Pattern in Hole Features Using Roll to Roll Machine and Silver Ink, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama International Conference Center, Toyama, Japan, 2015 年 11 月 12 日

Takahiro Tsuji, Jun Taniguchi, Stacking of Gold Nano-Dots Array by using Liquid Transfer Imprint Lithography, The 40th International Conference on Micro and Nano Engineering, Lausanne, Switzerland, The new Swiss Tech Conference Center on the EPFL campus in Lausanne, 2014 年 9 月 23 日

Ryuichi wakamatsu, Jun Taniguchi, Fabrication of Plasmonic Color Filters by Nanoprint lithography using Silver Ink, The 39th International Conference on Micro and Nano Engineering, London, England, 2013 年 9 月 17 日 ~ 9 月 19 日

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 淳 (TANIGUCHI Jun)

東京理科大学・基礎工学部・電子応用工学科・教授

研究者番号 : 4 0 3 1 8 2 2 5