

平成 2 4 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「光デバイスのための汎用性のある低反射率光透過フィルムの量産化新技術開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 5 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 テクノロジーシードインキュベーション株式会社

目 次

1. 背景	2
2. 研究開発体制	3
3. 研究開発結果	4
3-1 研究成果概要	4
3-2 モス・アイ構造による金型の開発	4
3-2-1 グラッシーカーボン（GC）への低反射率構造の作製	4
3-2-2 表面離型機能の開発-フッ化物による表面修飾	5
3-2-3 表面離型機能の開発-プラズマエッチングによる表面処理	8
3-3 ナノインプリント用光硬化樹脂とハードコート材の開発	8
3-3-1 ナノインプリント用光硬化樹脂の開発	8
3-3-2 ナノインプリント用ハードコート材の開発	13
3-4 ロールトゥロール-ナノインプリント装置の作製と量産技術確立	14
3-4-1 ロールトゥロール（RTR）-ナノインプリント装置の作製	14
3-4-2 レプリカモールドの作製	14
3-4-3 平板状金型による光硬化樹脂上への低反射率構造作製	15
3-4-4 自立膜低反射率光透過フィルムの作製	19
3-4-5 両面自立膜低反射率光透過フィルムの作製	21
3-5 量産化へむけた転写耐久性の条件探索	23
4. 総括	29
5. 研究開発後の課題	30
6. 事業化展開	30
7. 当該研究開発の連絡窓口	30

1. 背景

太陽電池やディスプレイ表面の光の反射は、エネルギーロスや光の映り込みから、光学材料分野では大きな問題点となっている。その解決として、多層表面コートや自己組織化ブロックコポリマーなどさまざまな低反射化の検討が行われている。しかし、従来技術は低反射化できる波長の制限や構造の欠陥および高コストが原因で、大面積かつ大量生産できるプロセスには至っていない。そこで本研究では、大面積かつ大量生産が可能な、樹脂表面にモス・アイ（*1）構造を持つ、極めて低反射率且つ高光線透過率を持つ新しい樹脂フィルムの開発と、その量産化新技術の開発を行う。

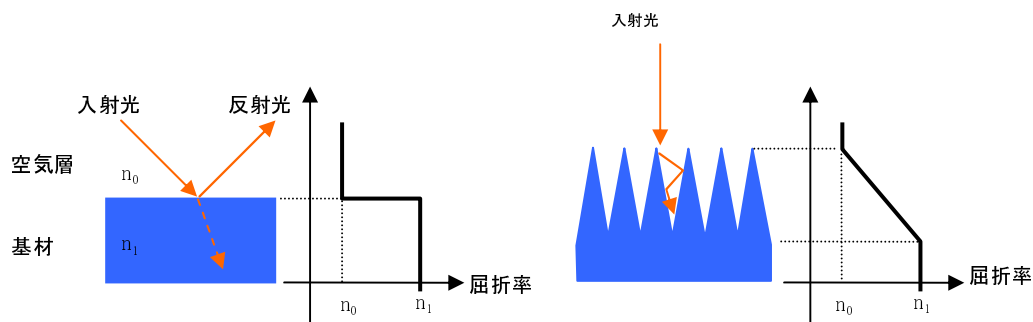


図1 反射防止の原理

図1にモス・アイ構造による反射防止の原理を示す。図1左の屈折率の異なる界面（空気層と基材の界面）では入射光の一部はフィルムなどの基材中へ進むが、一部は界面で反射する。一方、図1右のように、モス・アイ構造と呼ばれるナノサイズの突起物がある場合、屈折率が空気層から基材材料まで徐々に変化するために、入射した光はほとんど反射する事無しに吸収または透過する。

この原理を用いて透明な樹脂表面にモス・アイ構造を構築する事により、映り込みが少なく透過効率のよい低反射率樹脂フィルムを作製する。この構造の特徴として、従来からある多層膜での反射防止構造と比較して広い範囲の可視光波長で反射防止となり、ディスプレイ表面に使用すれば映りこみのほとんどないクリアなディスプレイや発電効率を高めたソーラーパネルなどを作製する事ができる。

これらの光デバイス用の樹脂フィルムを市場へ供給するためには、安価で量産する必要がある。これらの樹脂フィルムを作製する手段としてナノインプリント（*2）技術を用いる。この方法は金型表面にナノサイズの構築物を作製し、その表面に樹脂を押し付けて樹脂へナノ構造を転写する方法である。また量産化のために、これまでバッチ処理（平板上の金型をフィルムに押し付けナノ構造を転写したのち離型、フィルム送り）で行われてきたインプリンティングを連続的に転写し、生産効率を高められるロールトゥロール (RT R) 方式により量産技術を確立する。

2. 研究開発体制

研究開発体制を図2に示す。管理法人はテクノロジーシードインキュベーション株式会社、金型作製は株式会社イオンテクノセンター、量産用ナノインプリント装置の開発は株式会社エスケーエレクトロニクス、金型の設計は学校法人東京理科大学 谷口研究室、光硬化樹脂と離型材の開発は国立大学法人京都工芸繊維大学 塚原研究室が担当する。

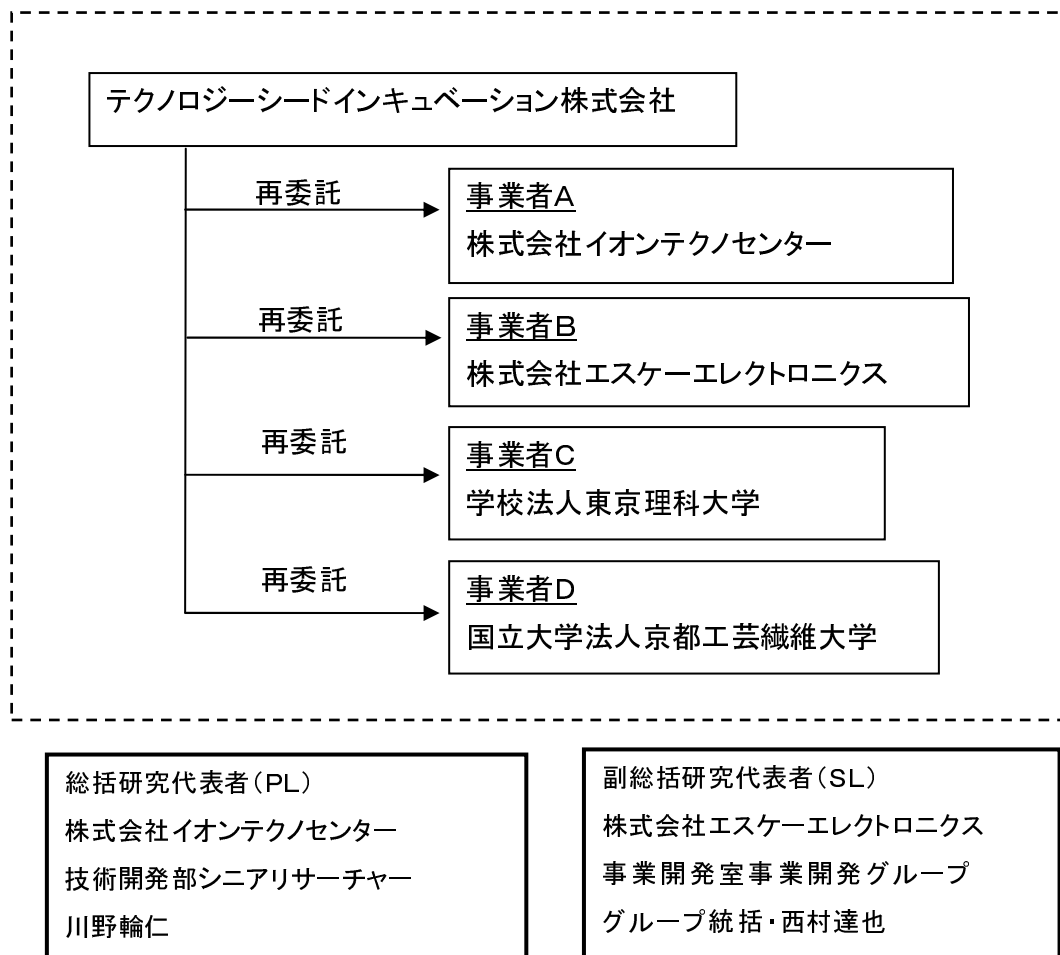


図2 研究開発体制

3. 研究開発結果

3-1 研究成果概要

本研究開発では低反射率光透過フィルムを量産する技術を開発するために、金型、転写樹脂、離型剤、ロールトゥロール（RTR）装置の各要素の開発を行った。

平板状 GC への低反射率構造作製（平成 22 年度～24 年度）

低反射率構造を持つ金型として、大きさ 10mm 角から 100mm 角程度の平板状のグラッシーカーボン（GC）基板に表面処理を行い低反射率構造の金型を作製した。表面処理の条件としてエッチングガス、ガス分圧、バイアス電圧の最適化をおこない反射率 0.1% 以下となる低反射率構造を作製した。

ナノインプリント用光硬化樹脂の開発（平成 22 年度～24 年度）

ナノインプリントに適した機能性光硬化樹脂の合成を行った。樹脂原料がモールド底部まで染み込み、光硬化後に樹脂が極めてよい離型性を示す必要がある。フッ素系添加剤を添加した樹脂材料がラジカル重合系光硬化樹脂としてナノインプリント用樹脂に適していることがわかった。

表面処理による離型性の向上（平成 22 年度～24 年度）

GC 金型と光硬化樹脂との離型性を改善するために、金属膜と離型材の組み合わせによる離型処理、フッ化物による表面修飾および CF_4 によるプラズマ処理による離型処理をおこなった。これらの表面処理により離型性を向上させた。

ロール状金型による光硬化樹脂上への低反射率構造作製（平成 23 年度～平成 24 年度）

ロール状 GC 金型の作製および平面状金型から転写により作製したレプリカモールドでナノインプリントを実施し、低反射率光透過フィルムを作製した。またその転写耐久性について検証を行った。

3-2 モス・アイ構造による金型の開発

3-2-1 GC への低反射率構造の作製

ECR (*3) のイオン源ではエッチング可能となる範囲が $\phi 40 \text{ mm}$ 程度であるため、これ以上の大面積のモールドを作製するためには、サンプルを移動させながらエッチングする必要がある。そこで平板の GC を加工するために、XY 方向に平行移動するマニピュレータを作製し、100 mm 角 GC 基板のエッチングを行った。

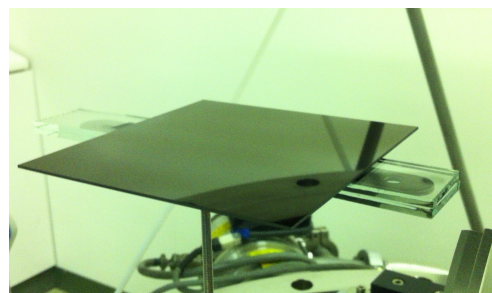
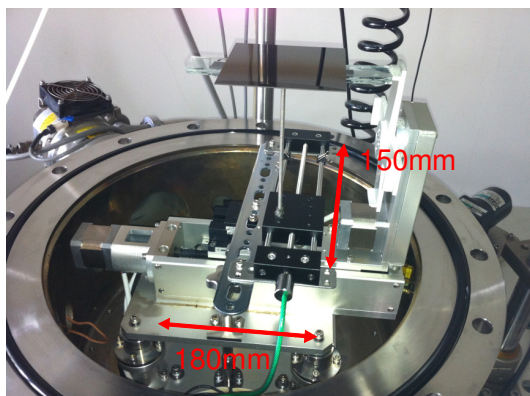


図 3 平行移動マニピュレータと 100 mm 角 GC 基板

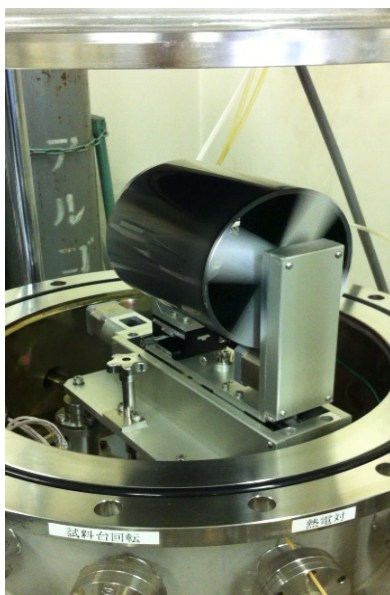


図4 回転マニピュレータとφ150 mm GC 円筒

図3左は平行移動用のマニピュレータである。左右および前後を移動させることができ、これにより大面積のエッチングを可能とした。一方、ロール状 GC モールドを作製するために、回転と平行移動を同時に行うマニピュレータを作製した。図4に円筒モールドとそのモールドを設置したマニピュレータを示す。サンプルを移動させることによって ECR イオンエッチングでの大面積表面処理を可能とした。

PBII(*4)と ECR による GC 表面のエッチング結果を図5に示す。PBII ではアスペクト比が2程度のもス・アイ構造が出来ており、ECR ではアスペクト比10程度のもス・アイ構造を作製することができた。

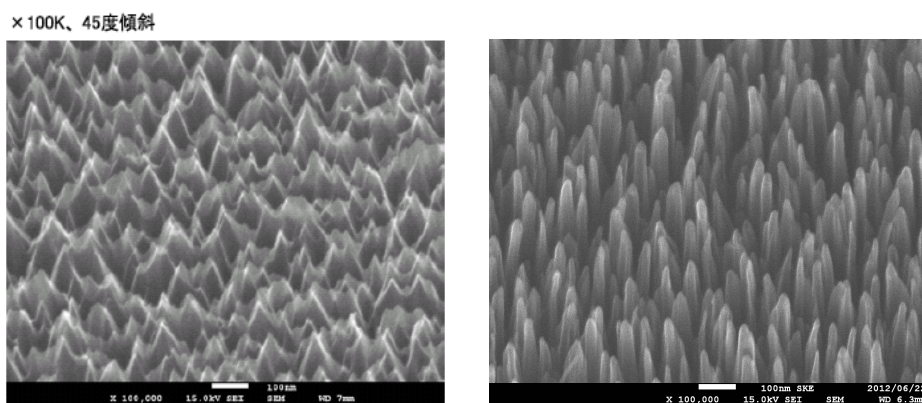


図5 PBII および ECR でのエッチング結果

3-2-2 表面離型機能の開発-フッ化物による表面修飾

ナノインプリントでは金型と転写される樹脂との離型性も重要な開発要素となる。ひとつの方法としてダイキン社製オプツールを離形材として金型に塗布する方法を行った。同

時に、高価で繰り返し耐性に限度があるオブツール処理に代わり、安定的かつ繰り返し耐性の高い表面処理として GC 表面への共有結合による直接フッ素化を検討した。金属蒸着していない GC 表面はアモルファス炭素であることから、トリル基のリチオ化を経由した表面処理方法に従い、GC モールドの直接フッ素化を行った。ベンジル位のプロトンは酸性度が高く、ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンとの錯体などの適当な塩基で引き抜くことができる。それにより図 6 に示すようにベンジルリチウムが生じ、ここに適当なハロゲン化アルキルを加えるとベンジルリチウムとハロゲン化アルキルが反応し、ベンジル基にアルキル基が共有結合で結合する。

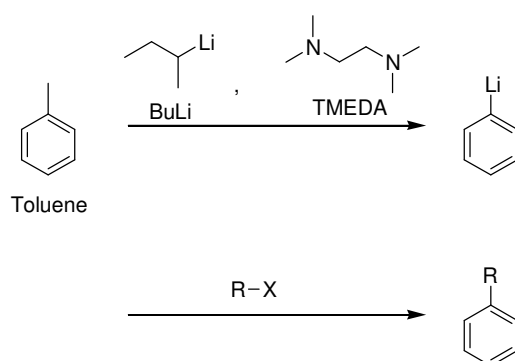


図 6 トルエンのプロトン引き抜きと機能化

この化学的な機能化手法を GC 表面に行うことで、GC モールドの直接フッ素化を行った。すなわち、図 7 に示すように GC をシクロヘキサンに浸し、s-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを加え、40℃で一定時間リチオ化を行い、ヨウ化 3-（パーフルオロアルキル）プロピルを加えた。

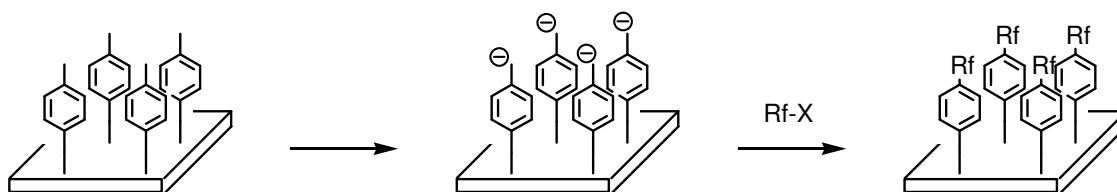
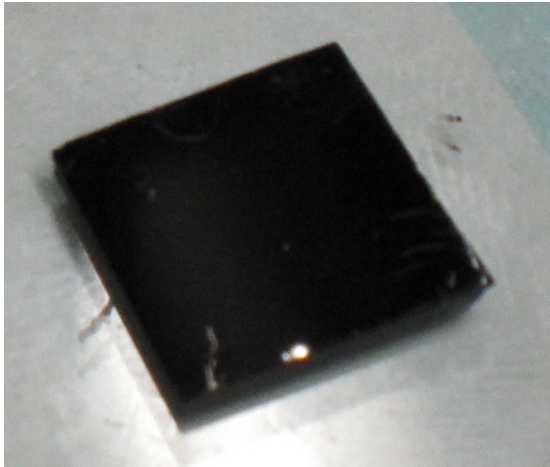


図 7 GC の化学的 direct フッ素化

化学的 direct フッ素化前後の一例を図 8 に示す。直接フッ素化前ではモス・アイ構造に由来する黒色が見られるのに対して、フッ素化後では全体に白っぽくなっていることが確認された。フッ素化後の GC 表面を AFM で観察したところ、図 9 に示すように凹凸は確認できるものの、元のモス・アイ構造とは大きく異なり、高さが一定でないことがわかった。この結果から、アニオンを用いた化学的 direct フッ素化ではブチルリチウムにより GC 表面が大きく浸食されたことが示唆される。

反応前



反応後



図 8 GC の化学的 direct フッ素化前後の GC の様子

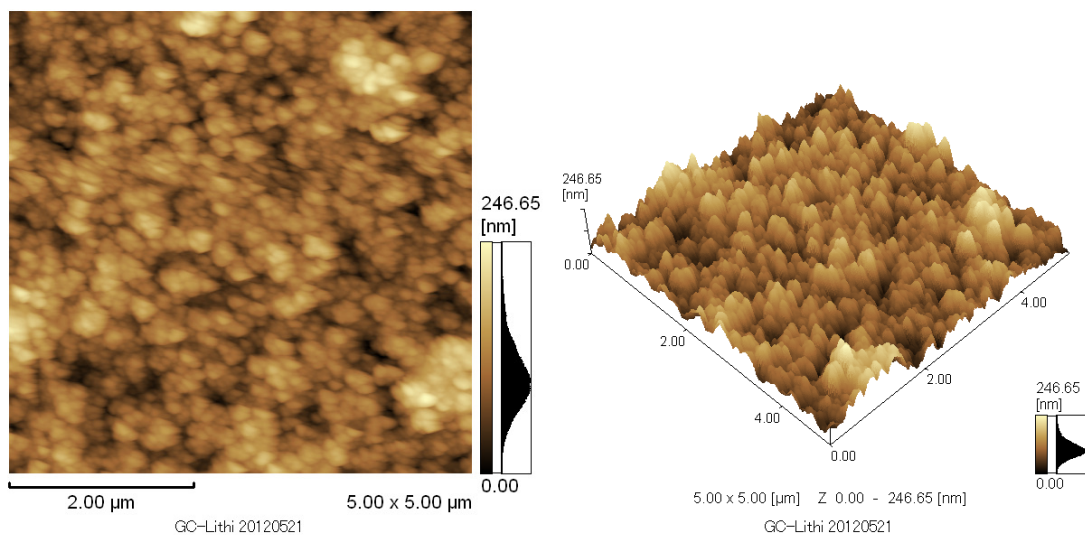


図 9 GC の化学的 direct フッ素化後の GC の様子

この化学的 direct フッ素化した GC に対してオブツールで離型処理をせず、PAK-01 を用いてモス・アイ構造の転写を行った。その結果、オブツールフリーにも関わらず樹脂転写フィルムの剥離が完全に行えた。このことから、表面フッ素化は行えていることがわかった。フィルムの AFM 観察を行ったところ図 10 に示すように、direct フッ素化後の GC のモス・アイ構造が転写されており、高さが一定でない凹凸が確認された。この結果から、ブチルリチウムを用いた GC の化学的フッ素化では、ブチルリチウムと GC との反応性が高く、40℃では GC の浸食が進行することがわかった。パーフルオロアルキル基の導入は行えたと考えられ、GC とブチルリチウムの反応条件のさらなる検討により、モス・アイの構造を維持した表面フッ素化が行えると考えられる。

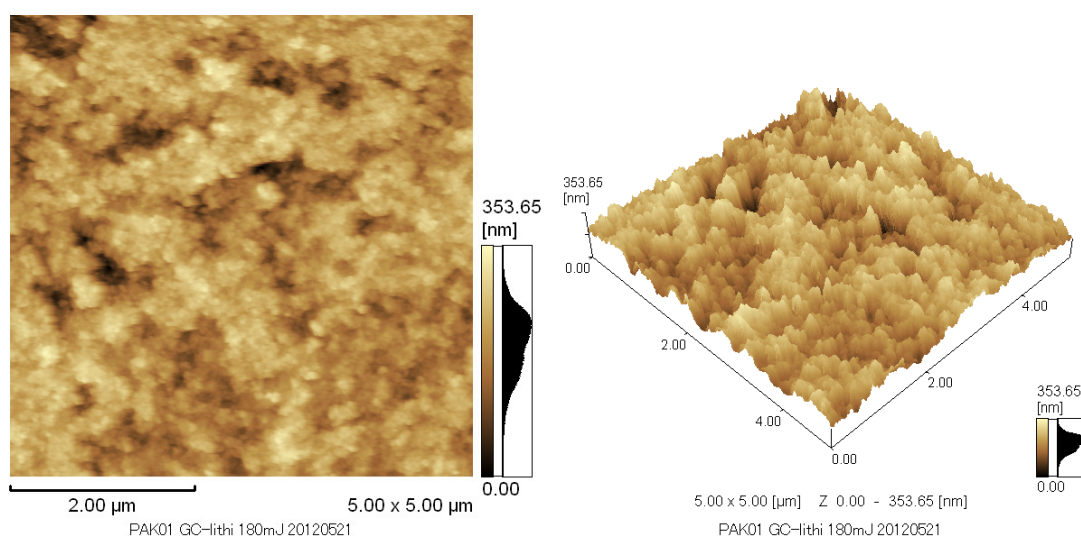


図 10 化学的 direct フッ素化 GC を用いた樹脂転写フィルム

3-2-3 表面離型機能の開発-プラズマエッチングによる表面処理

その他の離型性の改善方法として、フッ素系ガス (CF_4) によるプラズマ処理を PBII により行った。そのぬれ性（接触角測定）の測定結果を図 11 に示す。GC 表面の接触角測定の結果、処理前の GC 表面では接触角が 67° であったのに対し、 CF_4 のプラズマ処理により 102° へと改善した。

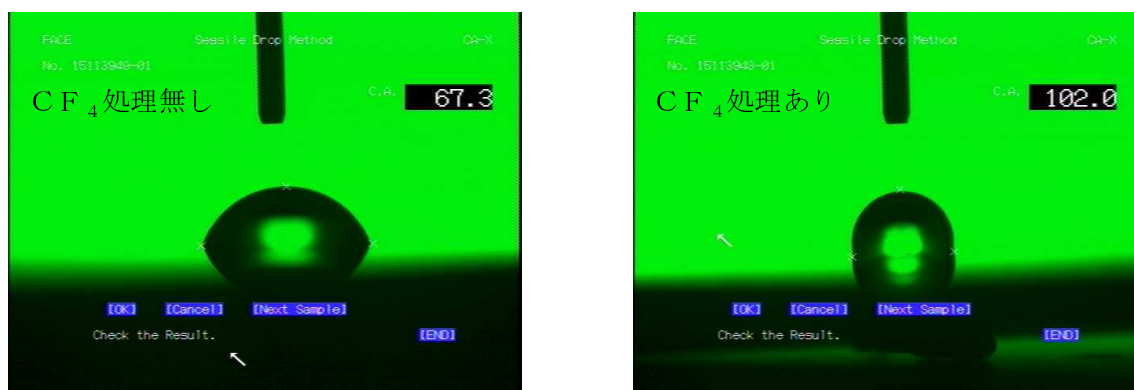


図 11 プラズマ処理による GC 表面の接触角測定

3-3 ナノインプリント用光硬化樹脂とハードコート材の開発

3-3-1 ナノインプリント用光硬化樹脂の開発

光デバイス用低反射率高透過率フィルムは、ロールトゥロールによるモス・アイ構造のナノインプリンティングによって作製される。光硬化樹脂上へ安定した低反射率構造を構築するには、①樹脂原料がモールド底部まで染み込み、②光硬化後に樹脂が極めてよい離型性を示す必要がある。市販の樹脂では、これらの特性要求を満たすことが難しく、そこで、これら 2 つの特性を満たす低反射率高透過率フィルムのための専用樹脂の開発を行っ

た。モス・アイ構造を強度に維持し、剥離性能の高い樹脂を目的とし、以下の点について検討を行った。

A. ラジカル重合系光硬化樹脂

A-1. 高強度を有するベース樹脂の選定

A-2. 樹脂の低粘度化

A-3. 添加剤による剥離特性向上

B. カチオン重合系光硬化樹脂

B-1. 剥離特性の高いベース樹脂の選定

B-2. 硬化温度の影響

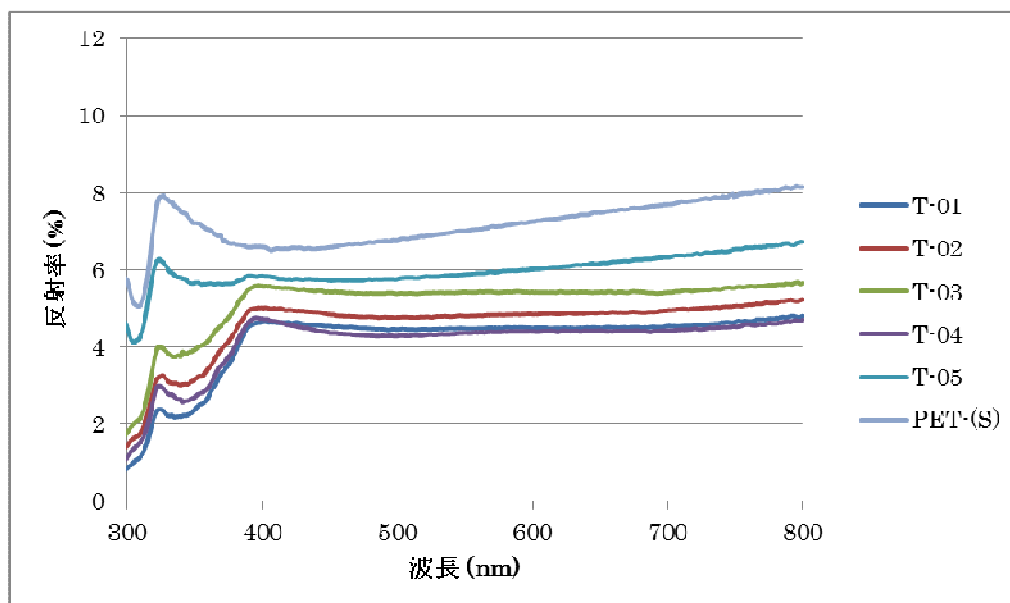
A. ラジカル重合系光硬化樹脂

A-1. 高強度を有するベース樹脂の選定

比較的反射率の高いモス・アイ構造は市販のラジカル重合系光硬化樹脂 PAK-01 で転写できることが以前の研究で明らかになっている。極めて低反射率モス・アイ構造を高強度で安定的に構築するには硬い樹脂が適当であることから、硬化後のガラス転移温度の高い樹脂である TCDDA を選択し転写試験を行った。その結果、TCDDA を用いた場合、市販の樹脂と同等の特性を有しモス・アイ構造が安定的に構築できることがわかった。そこで TCDDA を高強度ベース樹脂に用いて以下の検討を行った。

A-2. 樹脂の低粘度化

樹脂の粘度はモールド底部への染み込みに直接に関係し、底部まで染み込む樹脂は、正確にモス・アイ構造を転写できることから、得られるフィルムはより低反射率となる。そこで低粘度樹脂を TCDDA と種々の割合で混合することで、樹脂の低粘度化を行った（T-01～T-05、数字が大きいくほど低粘度）。その結果、樹脂粘度は反射率に大きく影響せず、剥離性能が大幅に低下することがわかった。



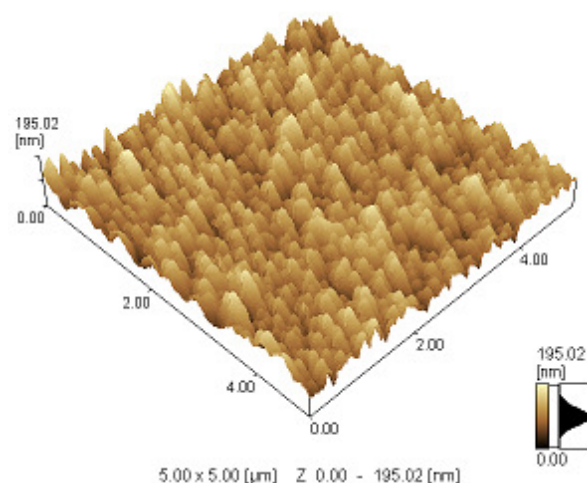
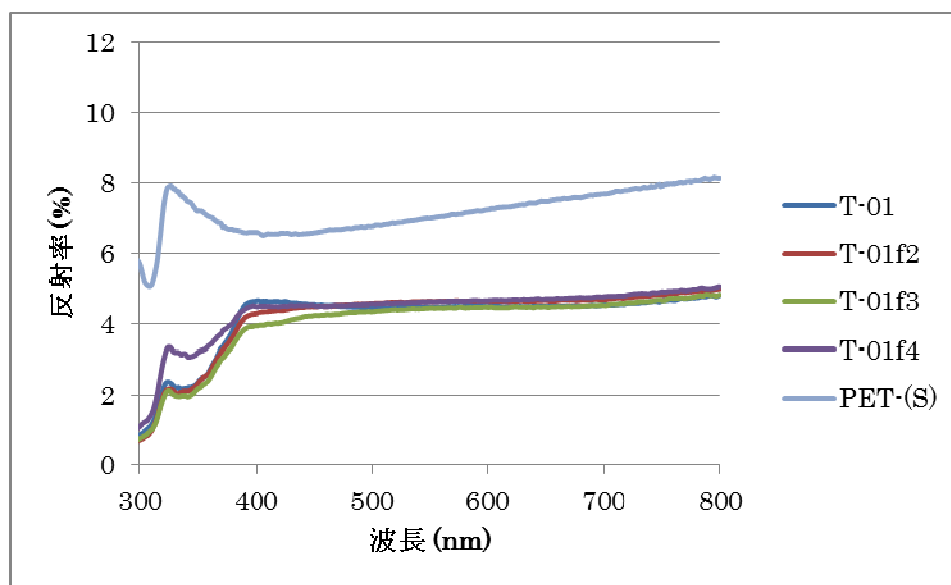


図 12 粘度の異なる TCDDA 系樹脂の反射特性とその表面構造(T-05)

A-3. 添加剤による剥離特性向上

高剥離性を目的として樹脂の架橋密度を制御するため、高離型性の反応性添加剤を検討した。反応性添加剤にはシリコン系、アクリル系およびフッ素系添加剤を検討した。シリコン系添加剤は樹脂との相溶性が低く、いずれの添加割合でも均一な混合ができなかった。アクリル系添加剤を用いたところ、添加量とともに剥離性能が向上することがわかった。



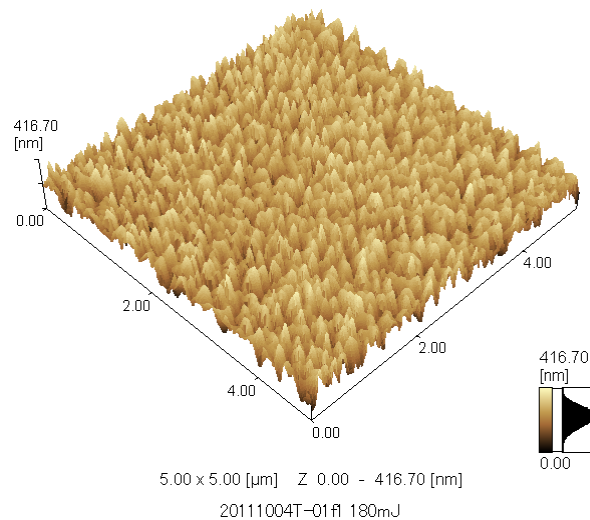


図 13 フッ素系添加剤添加 TCDDA 系樹脂の反射特性とその表面構造(T-01f2)

これは樹脂の柔らかさによりモス・アイ構造からの抜けが容易になったためであると考えられる。柔らかいアクリル系添加剤を加えたところ、短波長側の反射率低下が抑制されることがわかった。これは柔らかい樹脂によりモス・アイ構造のつぶれが原因と考えられる。この結果はAFMによる表面観察においても確認された。またフッ素系添加剤を加えたところ、剥離性能は向上することがわかった。モス・アイ構造はフッ素系添加剤の添加には影響されず、低反射構造を維持することがわかった。

以上の結果より、TCDDA をベース樹脂として用い、フッ素系添加剤を添加した樹脂材料がラジカル重合系光硬化樹脂としてナノインプリント用樹脂として適していることがわかった。

B. カチオン重合系光硬化樹脂

B-1. 剥離特性の高いベース樹脂の選定

これまで用いてきた PAK-01 や TCDDA をベース樹脂として用いた樹脂はラジカル重合系硬化樹脂であり、硬化に必要な紫外光量が少ないことが特徴であった。それに対してカチオン重合系樹脂は硬化に必要な紫外光量が多いものの、空気中の酸素による重合阻害がおこらず、空気下でも容易に硬化が進行することから、防汚コーティング用樹脂であるカチオン重合系樹脂（オーテックス社 PARQIT OEX-028-X-433T、以下 X433T）によるモス・アイ構造の転写を試みた。その結果、36000mJ の紫外光照射により樹脂は完全に硬化した。室温での剥離を行ったところ、樹脂の固着は発生せず良好な剥離性能が確認された。

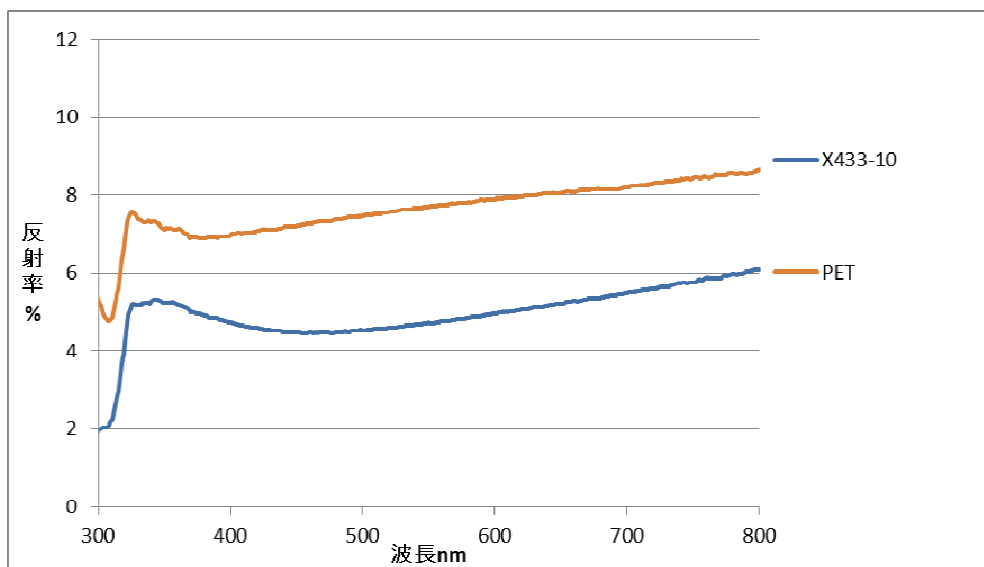


図 14 カチオン重合系硬化樹脂 X433T を用いた転写フィルムの反射特性

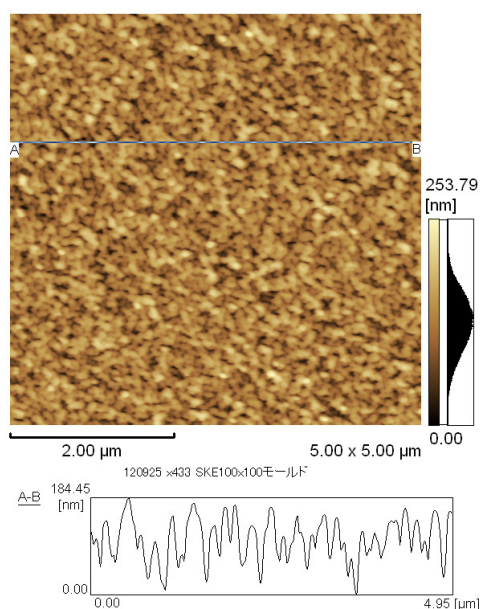


図 15 カチオン重合系硬化樹脂 X433T を用いた転写フィルムの表面構造

B-2. 硬化温度の影響

一般的に液体は温度上昇とともに粘度が低下し、また反応速度も上昇することが知られている。そこで硬化温度の上昇による樹脂の低粘度化と、硬化速度向上を目的として、X433T の硬化温度の検討を行った。硬化温度は、室温、50℃、80℃の3条件で行った。その結果、いずれの温度で硬化した場合も剥離は良好で、全ての系において完全に転写フィルムを剥離することが可能であった。反射率測定結果から、各反応温度で硬化させた転写フィルムの反射率に大きな違いは見られなかった。この結果から、樹脂の硬化温度はモス・アイ構造の形成において特に大きく影響しないことが明らかとなった。

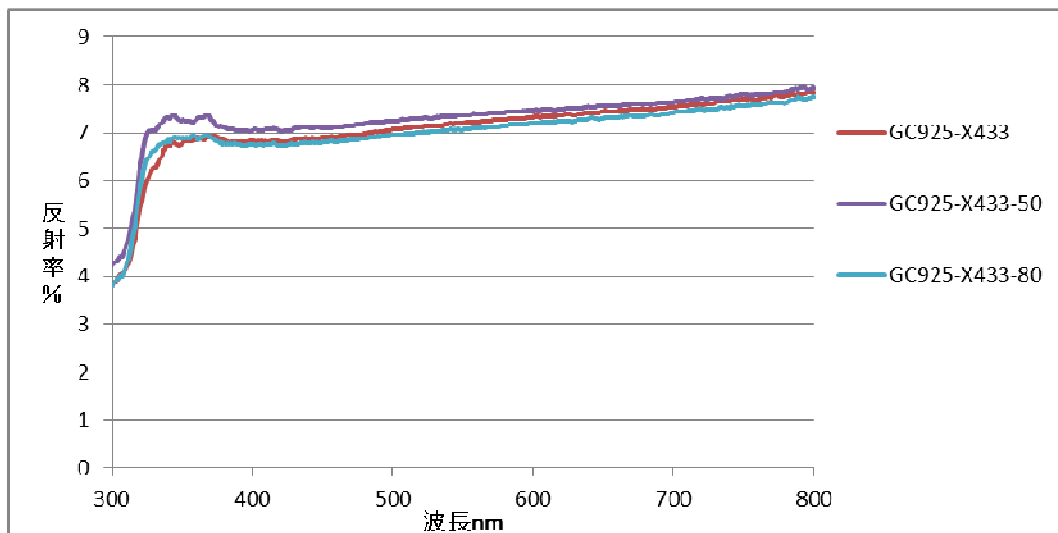


図 16 異なる硬化温度にて硬化した転写フィルムの反射率

以上の結果よりカチオン重合系光硬化樹脂 X433T はナノインプリント用樹脂として適していることがわかった。

3-3-2 ナノインプリント用ハードコート材の開発

低反射率高透過率フィルムを手で触れることのできるディスプレイ等へ応用するには、ナノインプリントに適したハードコート材料が必要となる。そこで低反射率高透過率フィルムのためのハードコートについて検討を行った。ケイ素系ハードコート樹脂 0.5g をメタノール 10g に溶解して TCDDA ベースのモス・アイ構造に塗布し 80℃で硬化させてハードコート層を形成した。ハードコート塗布前後の反射率測定結果から、いずれも元の基板よりは低反射であるものの、ハードコート層を塗布することにより、約 1%の反射率の上昇が見られた。これはハードコート樹脂がモス・アイ構造底部に溜まり、見かけのアスペクト比が小さくなったためと考えられる。

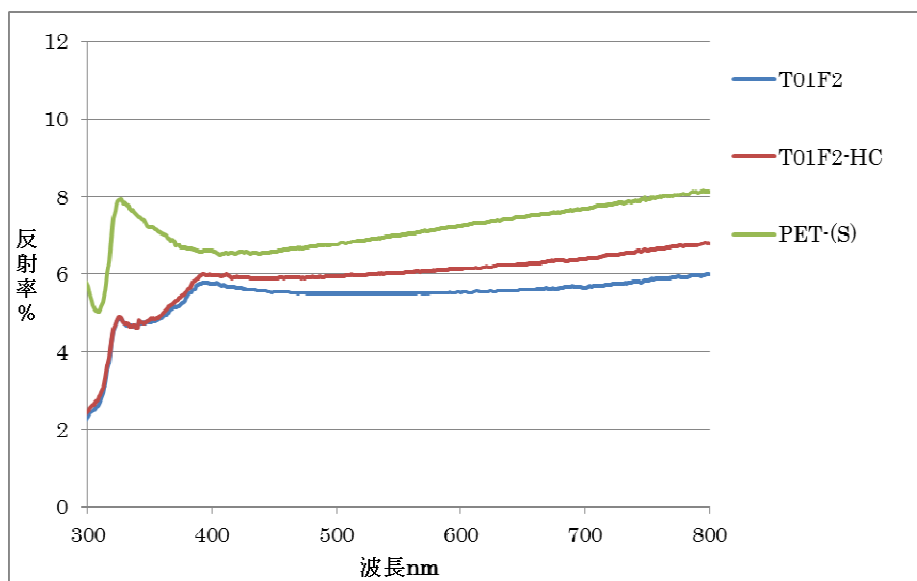


図 17 ハードコート(HC)塗布前後の転写フィルムの反射率

この結果から、ナノインプリント用ハードコートは、モス・アイ構造に上塗りして形成することが難しく、問題の解決には至らなかった。

3-4 ロールトゥロール-ナノインプリント装置の作製と量産技術確立

3-4-1 ロールトゥロール(RTR)-ナノインプリント装置の作製

ロールトゥロール-ナノインプリント(RTR)装置の外観を図18に示す。この装置に塗工装置、紫外線照射LEDが装着される。



図18 RTR ナノインプリント装置外観

3-4-2 レプリカモールドの作製

一般的に樹脂は種類が異なるとお互い接着しないことが知られている。本課題ではラジカル重合系の PAK-01 とカチオン重合系の X433T の両方において、モス・アイ構造の良好な転写を確認している。そこで、これら2種類の樹脂を用いることにより、GC モールドからレプリカ樹脂モールドを作製し、このレプリカモールドから他方の樹脂への転写が行えると考えられる。

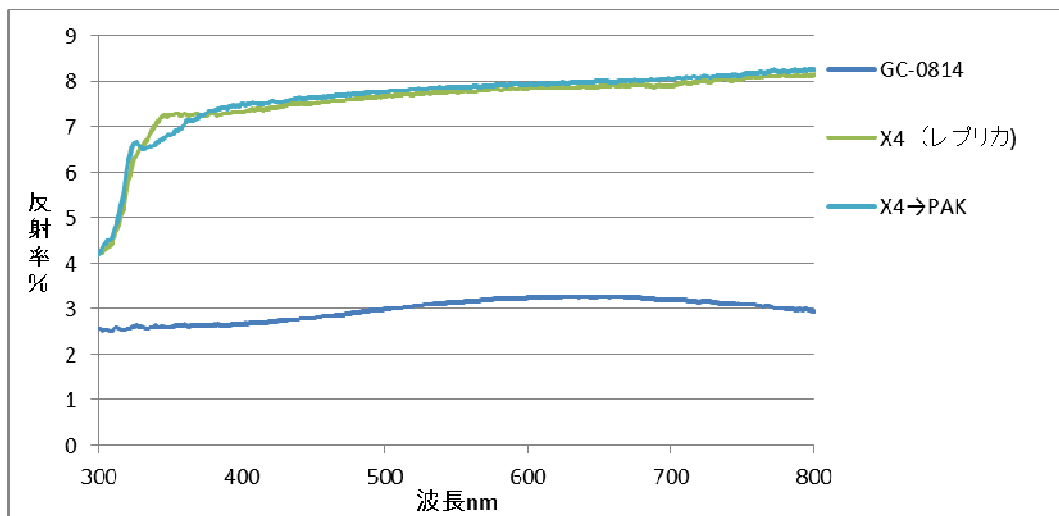
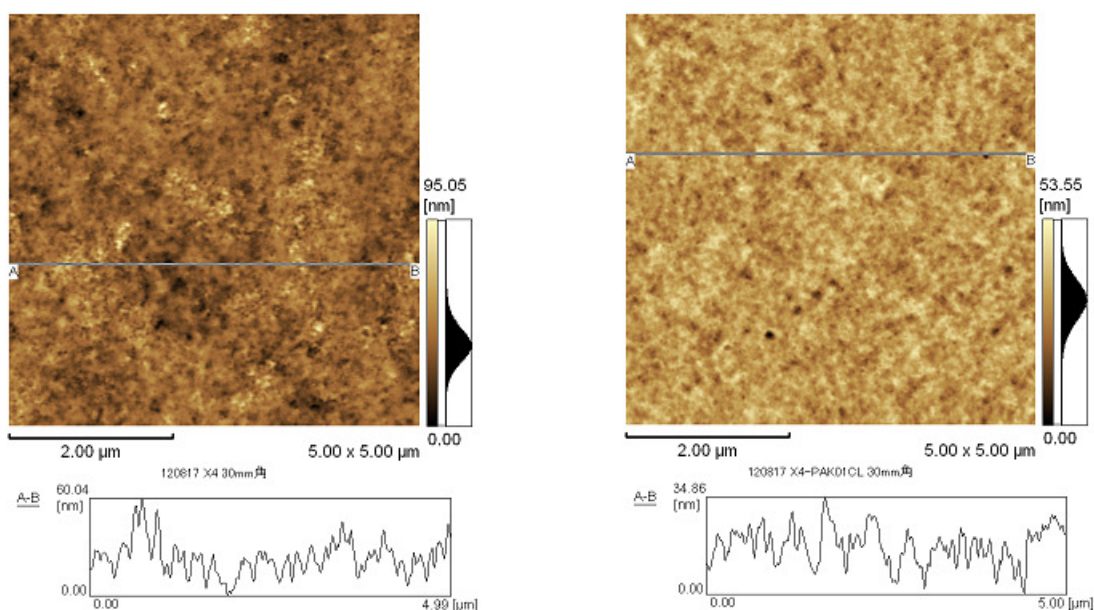


図19 X433 レプリカモールドとレプリカからの転写フィルムの反射率



X433T (レプリカ)

X433T→PAK

図 20 X433T レプリカモールドとレプリカからの転写フィルムの表面構造

そこで硬化時間の長い X433T をレプリカモールドとし、硬化時間の短い PAK-01 への転写を検討した。X433T はフッ素系添加剤により防汚特性に優れていることから、光学ツール等の離型剤を用いずに PAK-01 の剥離を行った。その結果、X433T をレプリカに用いた場合、PAK-01 は良好に剥離することがわかった。そこで得られた転写フィルムの反射率と表面観察を行った。反射率測定結果を図 19 に、AFM 観察の結果を図 20 に示す。

用いた GC モールド (GC-0814) 自体の反射率が高いため、得られた転写フィルムの反射率は低くないが、レプリカとレプリカからの転写フィルムの反射率がほぼ等しいことがわかった。AFM 観察結果においても、レプリカとレプリカからの転写フィルムでは、ほぼ同じ形状のモス・アイ構造が形成されていることが確認された。この結果より、X433T はレプリカモールド用の樹脂として非常に有効であることが明らかとなった。

3-4-3 平板状金型による光硬化樹脂上への低反射率構造作製

東京理科大学谷口研究室での大型の GC 基板モールドの作製 (ECR により作製) と光硬化樹脂へのナノインプリント転写実験の実験結果を以下に示す。

実験方法として GC 基板にモス・アイ構造を作製し、クロムを 30nm 蒸着した金型を準備する。クロムを蒸着するのは離型材を金型に定着させるためである。離型材はダイキン製光学ツール DSX を使用した。光学ツール溶液に金型を 24 時間浸した後、100℃で 3 分間加熱する離型処理を行なった。この金型に光硬化樹脂を滴下し、その上に PET フィルムを載せ、UV ランプにより光硬化樹脂を硬化させモス・アイ構造を転写させた。転写方法として 4 つのパターンを作製した。PET フィルム片面にモス・アイ構造の転写を行なった場合、PET フィルム両面にモス・アイ構造を転写した場合、光硬化樹脂である PAK-01 をフィルム状にし、その両面にモス・アイ構造を転写した場合、そして自立パターンの両面転写の場合

合である。自立パターンはモス・アイ構造を転写した光硬化樹脂の裏面に再びモス・アイ構造を転写し作製した。

平板 GC から転写した樹脂構造体をワーキング版として利用

市販のフレキシブルな微細構造体を用いて RTR 装置の微細転写性能を評価した事により RTR 装置自体の微細構造転写性能の確認ができた。次のステップとして本研究でのテーマである GC を用いたモス・アイ構造体を円筒で使えるようにすることで低反射率フィルムの製造の製造技術確立する。

フレキシブルなモス・アイ構造体を作製しワーキング版とするために以下のように平板状 GC のモス・アイ構造体を原版としてワーキング版を作製した。

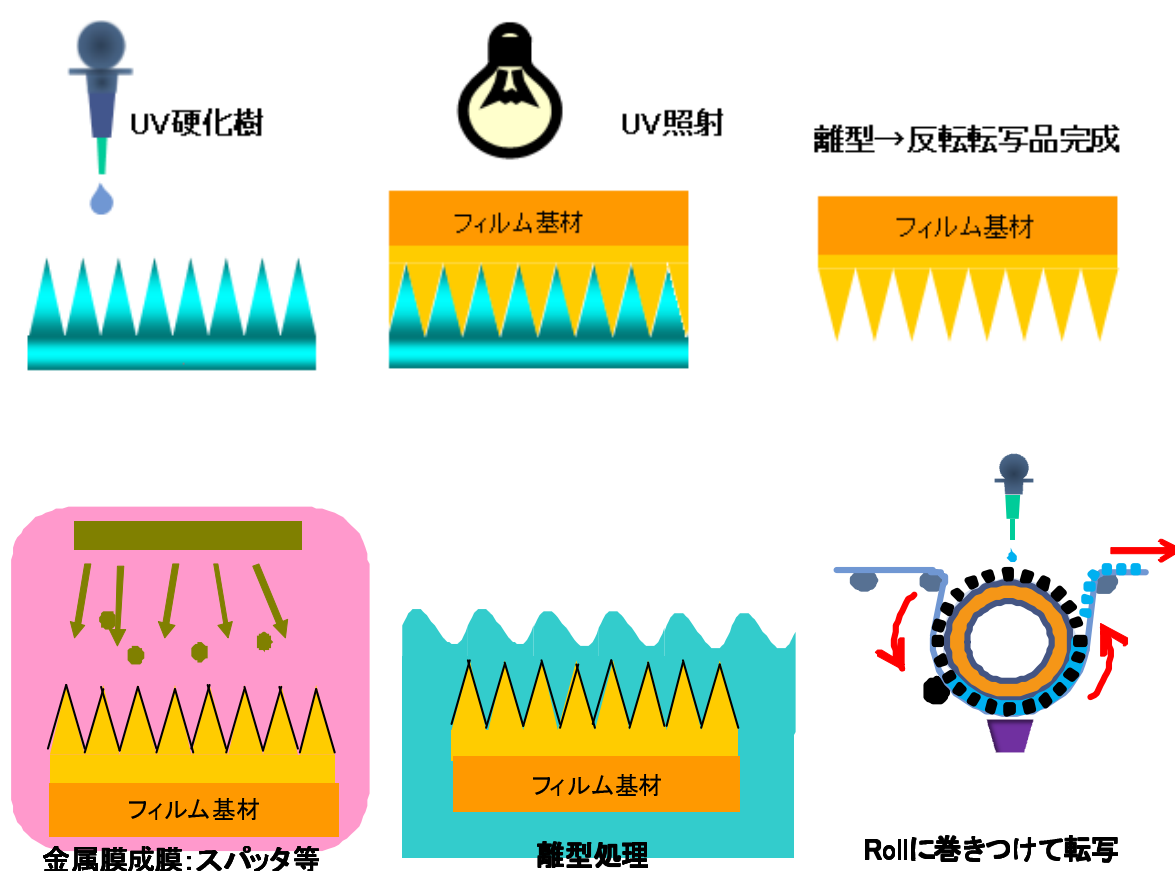


図 21 レプリカモールドのナノインプリント方法

上記のように平板 GC から転写した樹脂体に離型処理をする事でフレキシブルなワーキング版として利用することが可能になり、円筒 GC 原版の表面研磨に問題があっても円筒状の版を確保することが出来るようになった。

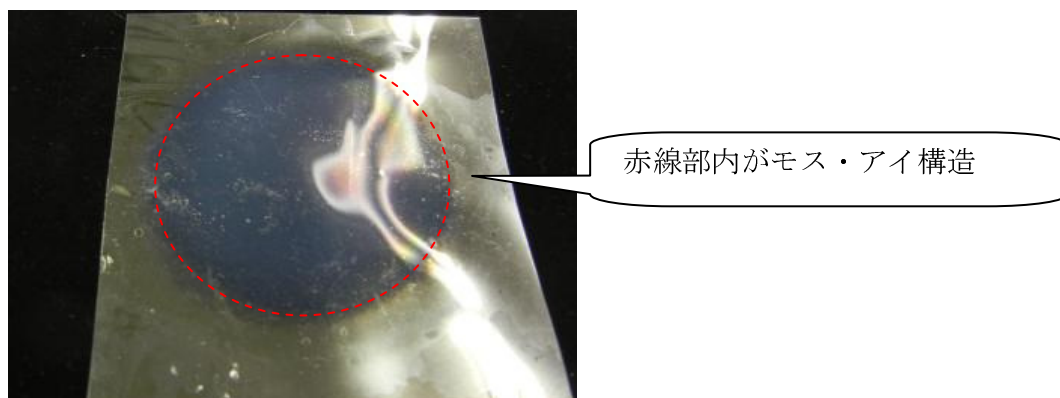


図 22 上記手法にもとづいて作製したワーキング版

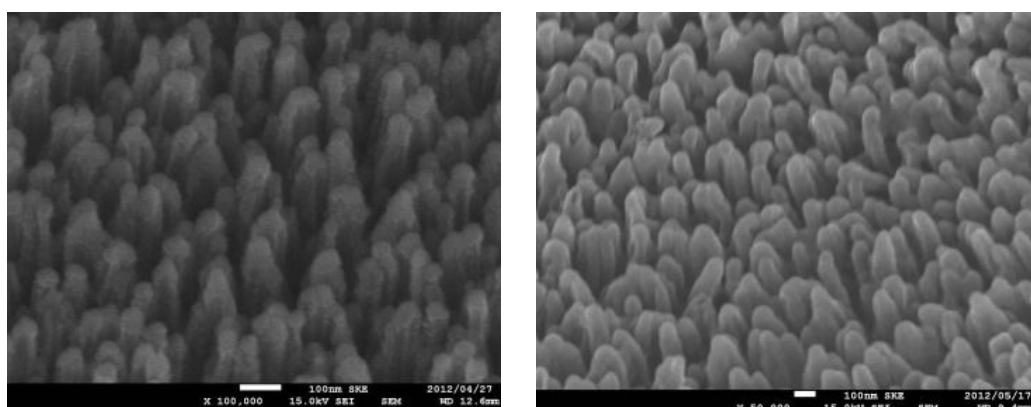


図 23 上記の平板 GC から転写したフィルムを基に作製したワーキング版の SEM 像
左) 転写前の平板 GC 原版 右) 転写で作製したワーキング版

十分針状構造が形成されておりワーキング版として利用するのに問題ない構造となっている。

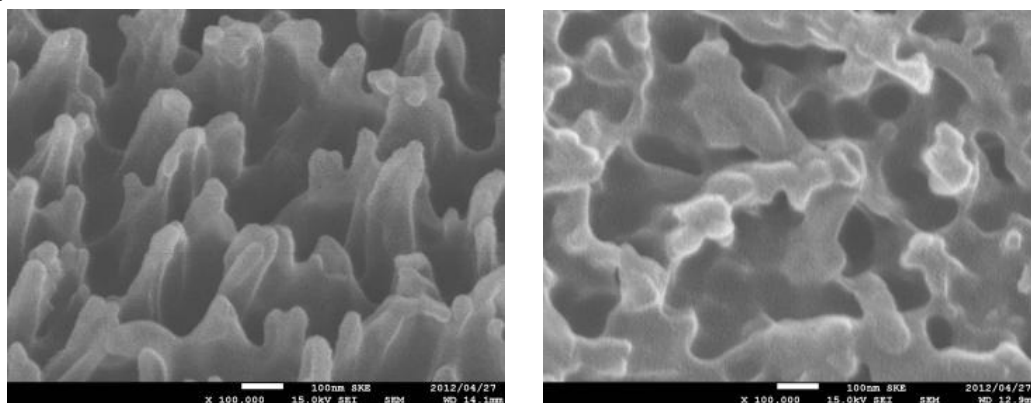


図 24 ナノインプリント結果の SEM 画像
左) 上記ワーキング版を更に再転写、再転写構造体 右) チルト観察 TOP-View

内部離型剤含有樹脂による RTR 転写

前述のフィルム転写後の構造体を離型処理する場合、転写後のフィルムに対して金属膜の成膜を必要とし工程数も非常に大きくなってしまう。そこで平板 GC から転写する際の UV 硬化樹脂を変更して、平板 GC から転写した樹脂構造体そのものに離型機能を持つ材料

を用いてワーキング版を作製することとする。

1 : GC 原版自体の作製・離型処理の流れ

- ・ GC への ECR エッチング（モス・アイ構造の作製）
- ・ 離型剤定着性を上げるための無機膜の成膜
- ・ フッ素系離型剤による離型処理
- ・ フッ素系離型剤の定着化

2 : GC 原版からワーキング版作製の流れ

- ・ GC 原版（離型処理済み）から内部離型剤含有の樹脂にて転写&離型を実施
- ・ 転写後の樹脂体に加熱処理を施すことで内部離型剤の活性化・表在化し、離型を実施

※内部離型剤含有の樹脂によるワーキング版の作製、利用

- ・ 樹脂自体に離型効果を持つ添加剤が入っており UV 硬化&離型によって構造体が形成された後に、離型剤を塗布・定着化すること無く離型機能を持つことが出来るためフレキシブルなワーキング版として利用できる。
- ・ 離型剤を塗布・固定化の必要がないため無機膜による前処理が不要である。

3 : 上記ワーキング版を用いて従来の樹脂にて転写実施

前述のワーキング版を金属状ダミーモールドに巻きつけてやることでマスターの原版が平板状のモールドで対応可能になり、円筒状 GC で問題になった表面研磨時に生じる大きな表面構造体が原因で起きる転写物の乱反射・白濁化の問題が発生しにくい方向性となる。

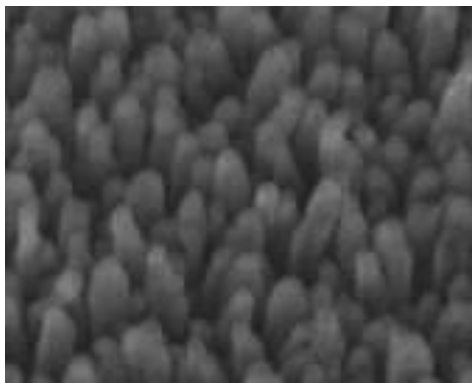
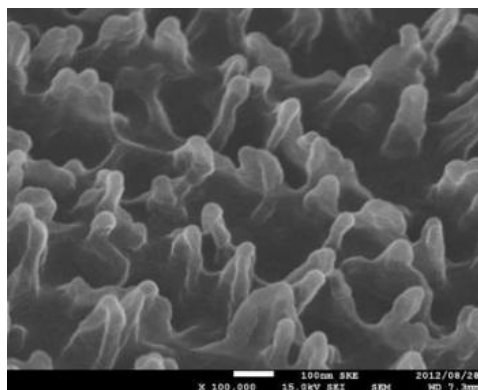
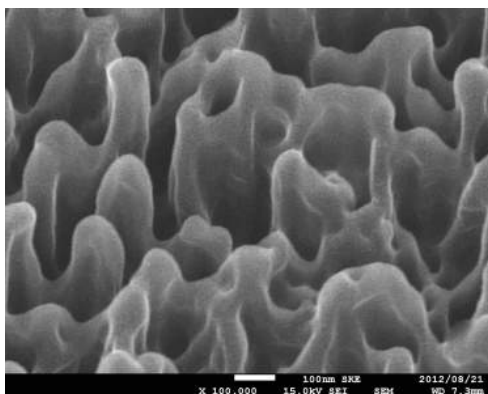


図 25

左上) 1. GC 原版

左下) 2. 内部離型剤含有樹脂による転写後構造体

右下) 3. 再転写した後の構造体



微細構造体転写性

GC 原版からワーキング版、そのワーキング版から転写した構造体の SEM 画像を図 25 に示す。上記の平板 GC を基にしたワーキング版を利用して再転写を実施しても微細構造体の転写に問題ないことを確認した。

転写継続性

内部離型剤含有樹脂のワーキング版を用いた転写テストを実施。

市販品同様に少なくとも転写回数 30 回以上連続転写に問題がないことを確認した。

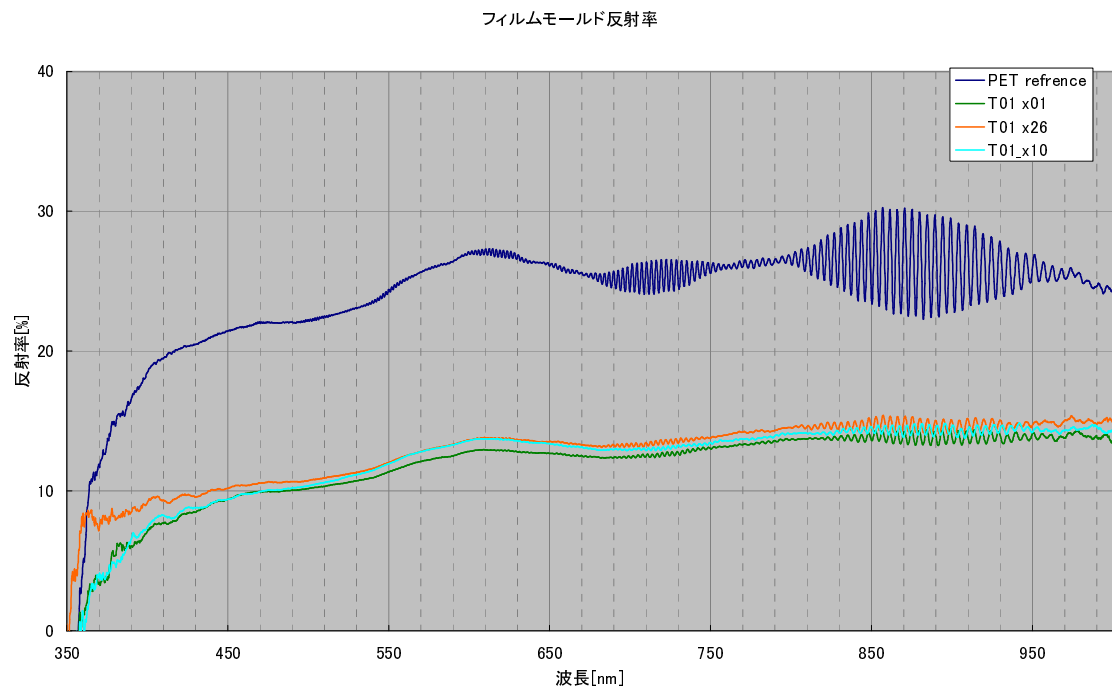


図 26 反射率の結果

図 26 は転写回数に対するフィルムの反射率を示す。構造体なしの反射率（青色）に対して転写 1 回目（緑色）、10 回目（水色）、26 回目（橙色）のいずれも反射率が当初の値のほぼ半分で劣化がないことが見て取れる。

フィルム自体の片面反射率がほぼキャンセルされており、裏面反射の影響だけが残っていることが見て取れる。

3-4-4 自立膜低反射率光透過フィルムの作製

反射防止構造（AR）モールド（AR モールド=GC モールド）と自立の反射防止構造フィルム（AR フィルム=レプリカ）の SEM 画像 を図 27 に示す。

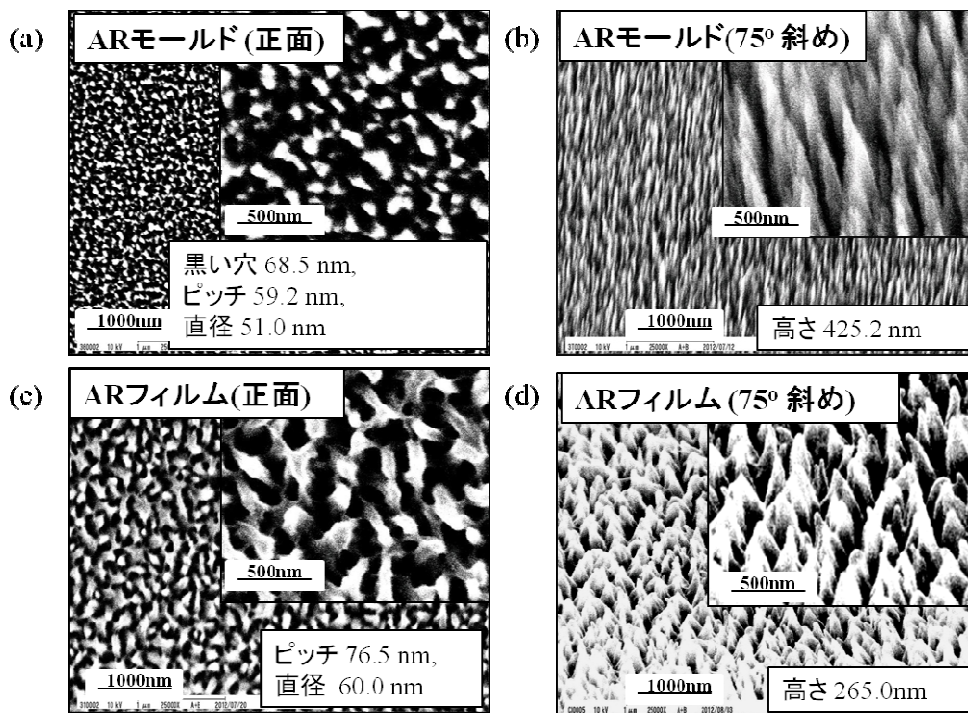


図 27 正面と 75 °斜めの SEM 画像の AR 構造

(a)と(b) : モールドの表面

(c)と(d) : 自立膜 AR フィルムの表面 (=PAK-01-CL 転写したもの)

図 27 より、AR モールドの正面観察画像で見られる白点は AR フィルムの正面観察画像の黒い穴構造に対応している。複製された反射防止構造 (AR structures) の直径 (60.0 nm) は AR モールドの黒い穴パターン (黒い領域, 68.5 nm) とほぼ同じであったことが分かった。これは UV-NIL による正確な AR モールドの複製が確認された。また、複製された AR 構造 (レプリカ) の高さ (265.0 nm) は実際の AR モールド (425.2 nm) の高さのほぼ半分だった。これは、UV 硬化樹脂の硬化収縮によるものである。また、AR モールドのアスペクト比 (高さ/直径) は 8.3 であった。

低アスペクト比の AR モールドを用いた自立膜の AR 構造が転写できたのにもかかわらず、反射率が低減しなかった。この理由は、自立膜の AR フィルム裏面からの反射が反射率の測定に影響を及ぼしている可能性があると考えた。そこで、その影響をなくすため、両面自立膜の AR フィルムの作製を試みた。裏面からの反射の様子を図 28 に示す。

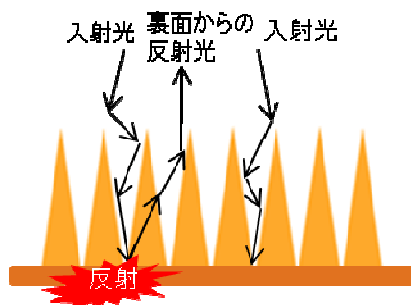


図 28 裏面からの反射の様子

3-4-5 両面自立膜低反射率光透過フィルムの作製

両面自立膜低反射率光透過フィルムを作製するために2種類のARモールドを用いた。一つは透明フィルムモールド、もう一つはGCモールドを用いた。透明フィルム(PETフィルム)を使った理由はUV光はGCを透過しないためであり、フィルム側からUV光を樹脂に照射した。

次に、加工した反射防止構造(AR)のGCモールド(300V、60min)のSEM画像を図29に示す。

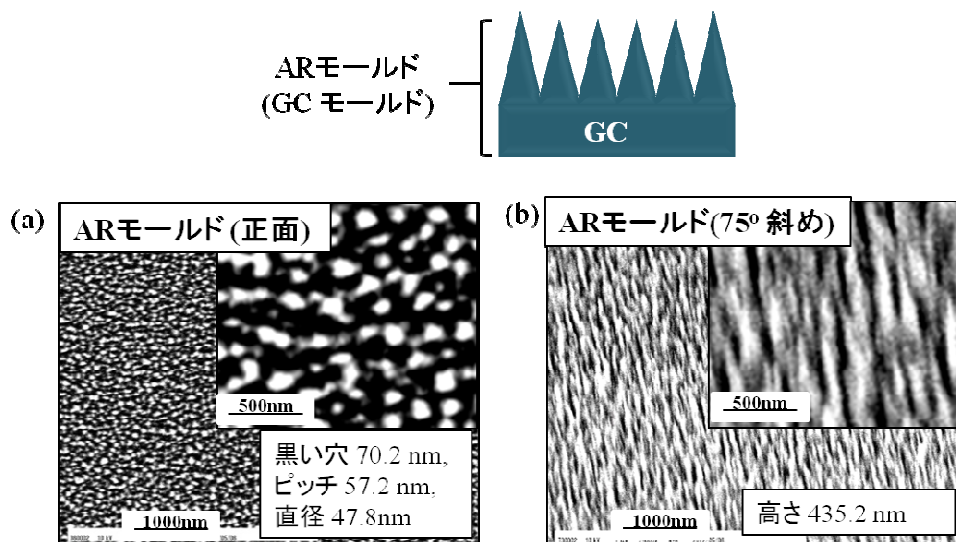


図29 正面と75°斜めのARGCモールドのSEM画像

図29より円錐形の針のピッチは57.7nm、針の直径は47.8 nm、黒い穴(2つ針の間)は70.2nmであり、針の高さは435.2nmと分かった。ここから、モールドのアスペクト比の値は9になった。

次に、反射防止構造を持ったフィルムモールドを作製するため、図29のAR構造を持ったGCモールドにUV硬化樹脂を滴下し、透明なPETフィルムを被せ、UV光を照射した後、PETフィルムを剥離した。転写したものはARフィルムモールドといい、このSEM画像を図30に示す。

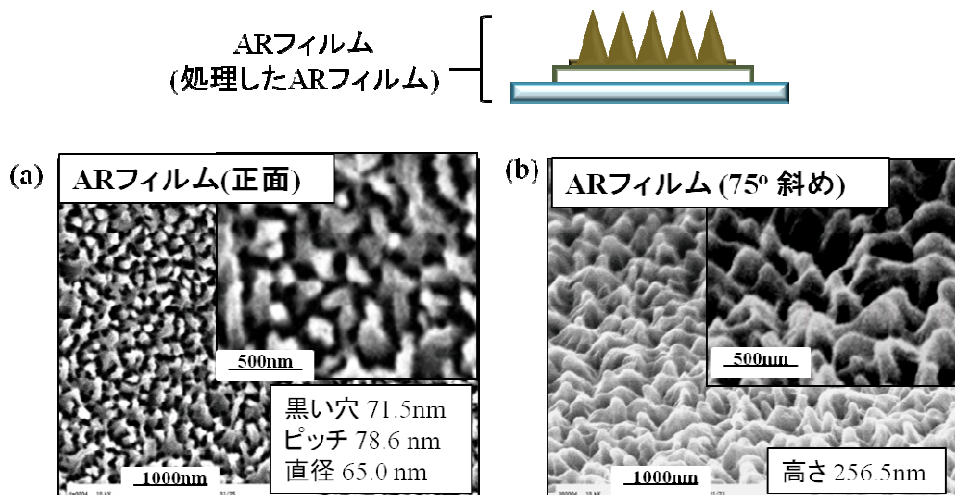


図30 正面と75°斜めのARフィルムモールドのSEM画像

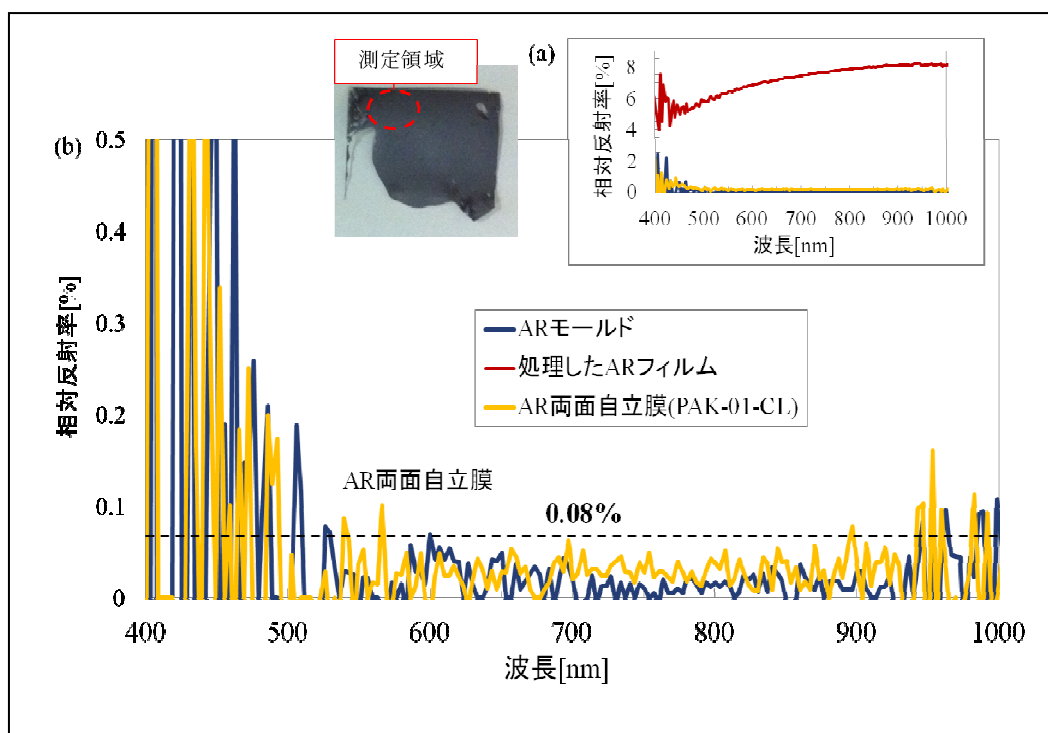


図 31 (a) ARGC モールド、AR フィルムモールド、両面自立膜の相対反射率

図 30 より AR フィルムの円錐形の針のピッチは 78.6nm、針の直径は 65.0nm、黒い穴(2 つ針の間に)は 71.5nm、針の高さは 256.5nm と分かった。ここから、AR フィルムモールドのアスペクト比の値は 4 になった。AR フィルムモールドは、離型処理を施した。

次に、ARGC モールド、AR フィルムモールド、および AR 構造付き両面自立膜の相対反射率を図 31 に示す。AR 構造付き両面自立膜の表面と裏面の測定の結果と相対反射率の値を、表 1、表 2 にまとめる。AR 構造を両面に形成することにより、反射率は 0.1% 未満を得ることができた。

表 1 各領域の形状の状態

	表面側の両面自立膜			裏面側の両面自立膜		
	ピッチ [nm]	直径 [nm]	高さ [nm]	ピッチ [nm]	直径 [nm]	高さ [nm]
測定領域	74.8	60.0	235	70.2	60.0	269.5

表 2 各領域の相対反射率

相対反射率 [%]	
測定領域	0.08

次に、反射防止構造の基板の外観は図 32 に示す。左下の両面自立膜では反射率測定のために裏面にラッカーが塗布されている。

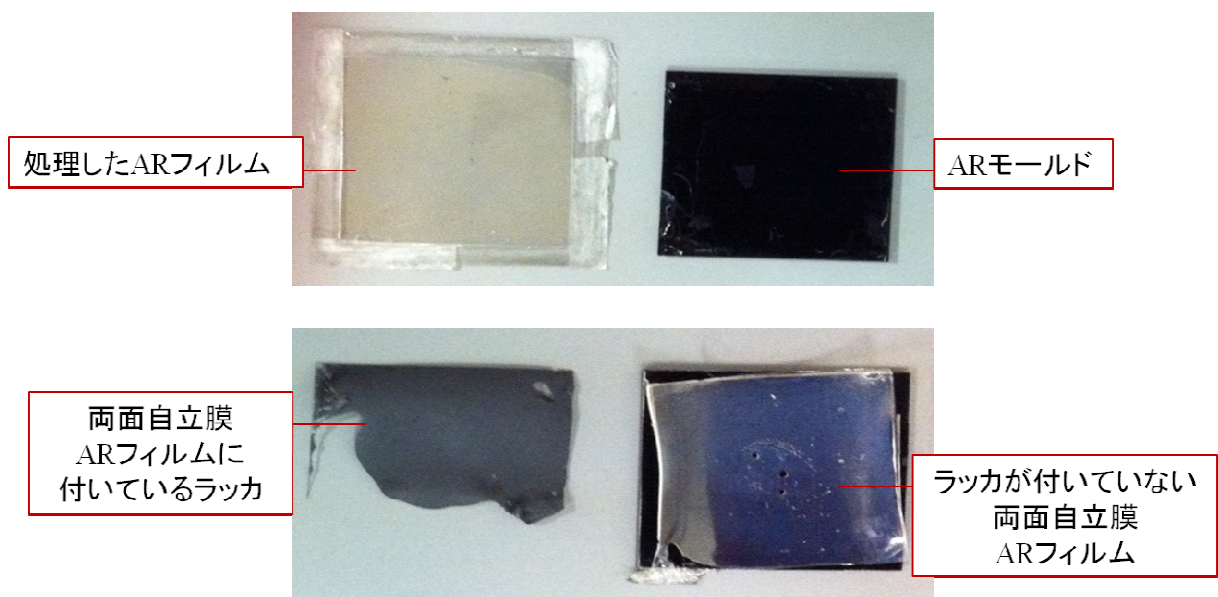


図 32 反射防止構造の各基板の外観

図 32 の外観写真においても反射が防止できていることがわかる。この結果から、AR 構造を両面に形成することにより、相対反射率は改善できることがわかった。

3-5 量産化へむけた転写耐久性の条件探索

マスターモールド、レプリカモールドの転写、観察結果

(A) 加速電圧 600V、加工時間 30 分の条件で作製したマスターモールドと、(B) 加速電圧 600V、加工時間 60 分の条件で作製したマスターモールドの、相対反射率を図 33 に示す。

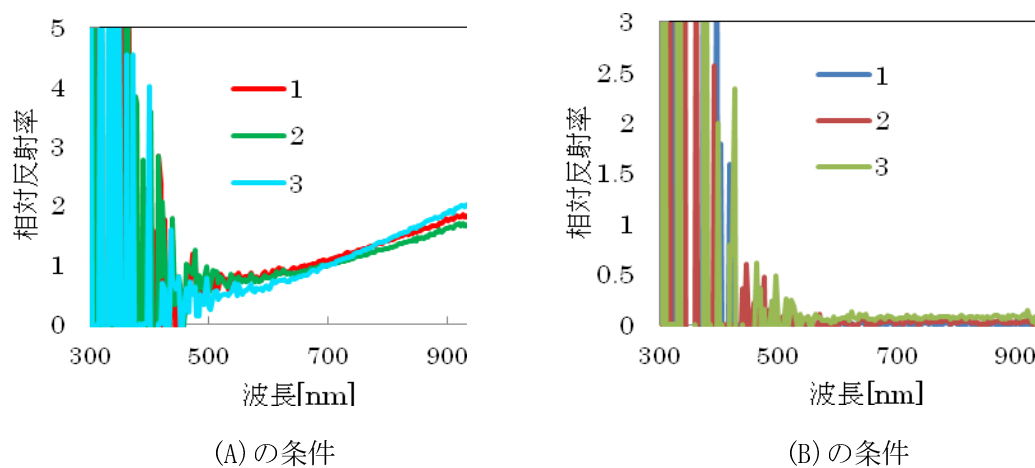


図 33 各マスターモールドの相対反射率

上記の結果より、加工時間が 30 分と 60 分を比べると、(B) の 60 分の方が相対反射率は低いことが分かる。つまり、加工時間が増すにつれてより反射を低減させる反射防止構造が形成されることがわかった。

また、各マスターモールドから作製したレプリカモールド(A)、(B)の相対反射率を図 3

4 に、SEM 画像を図 35 に示し、観察結果より求められたそれぞれの図の針山の高さを表 3 に示す。

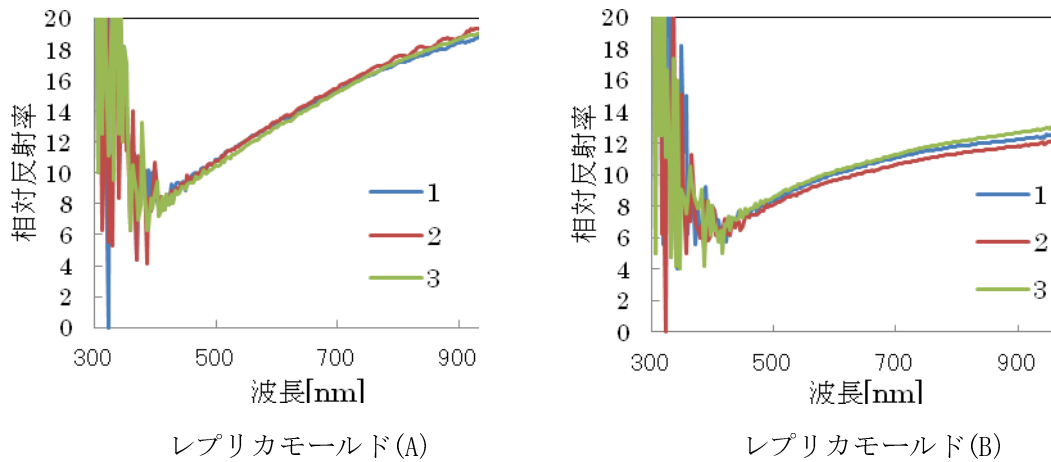


図 34 各レプリカモールドの相対反射率

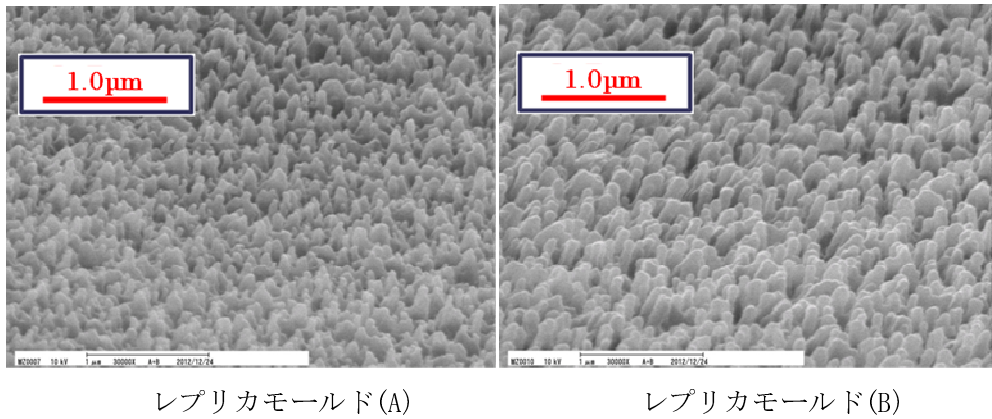


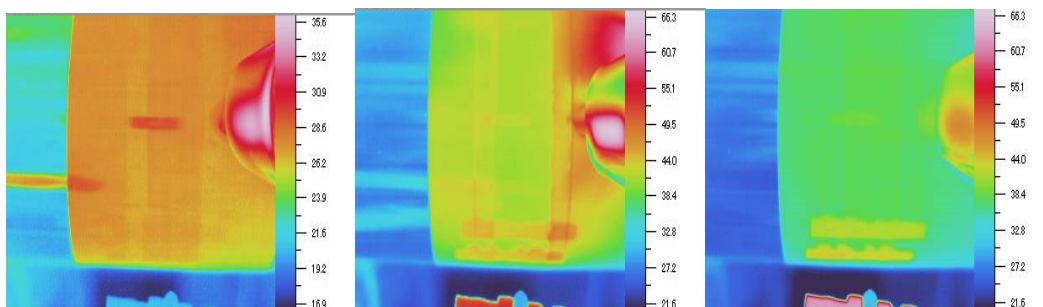
図 35 各レプリカモールドの SEM 画像

表 3 各レプリカモールドの針山の高さ	
使用レプリカモールド	針山の高さ [nm]
(A)	283
(B)	333

以上より反射防止構造を持ったレプリカモールドが作製されていることがわかる。また、レプリカモールド (A) と (B) を比べると、(B) の方が相対反射率も、SEM 画像から見られる針山の高さも良いことから、マスターモールドと同様の結果が得られた。このことから、精度の高いパターンを転写できたといえる。しかし、レプリカモールドとマスターモールドを比べると相対反射率が 5% 以上高くなった。これはレプリカモールドを作製する際にポリエステルフィルム上に作製しているため、ポリエステルフィルムが相対反射率を高めている原因と考えられる。

ロールトゥロール転写結果

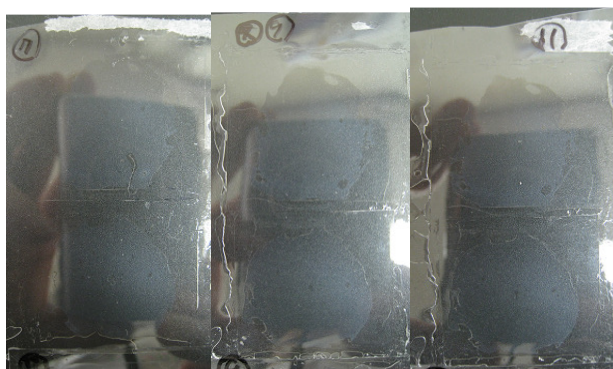
今回の実験においてドライヤーにおける加熱部分の温度変化を図 36 に示す。



(a) 当てる前[27.4℃] (b) 当てているとき[42.2℃] (c) 当てた後[39.8℃]

図 36 加熱部分の温度変化

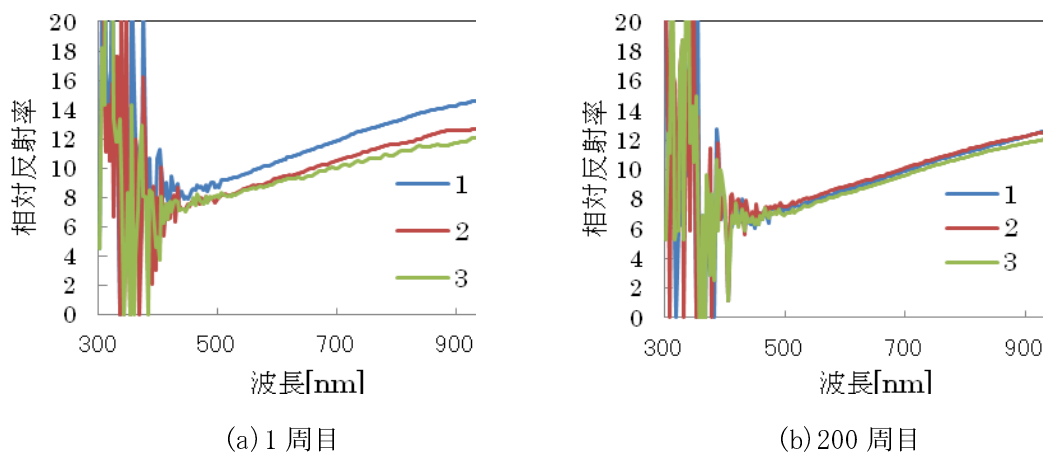
RTR 転写条件(i)で回したときの RTR 転写結果の外観写真を図 37 に示す。



(a) 1 周目 (b) 100 周目 (c) 200 周目

図 37 各周回における RTR 転写結果

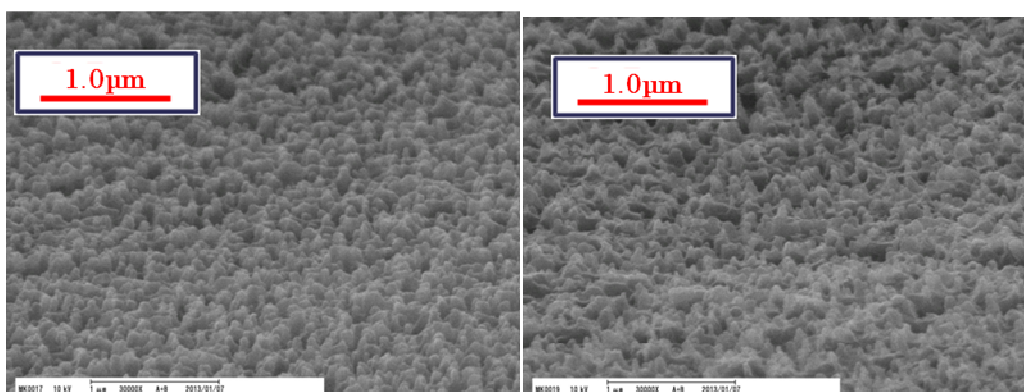
図 37 より RTR 転写を始めて 200 周目まで樹脂の付着は見られなかった。ここで 1 周目、200 周目の相対反射率を図 38 に、SEM 画像を図 39 に示し、観察結果より求められたそれぞれの図の針山の高さを表 4 に示す。



(a) 1 周目

(b) 200 周目

図 38 各周回数における相対反射率



(a) 1 周目

(b) 200 周目

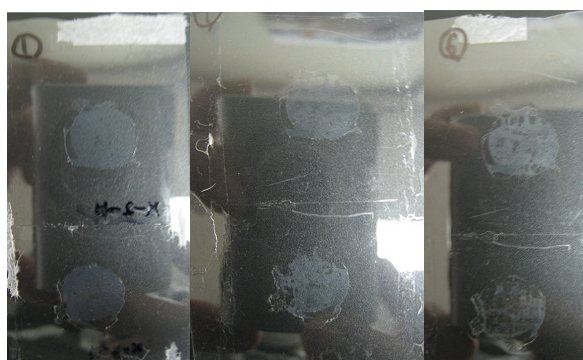
図 39 各周回数における SEM 画像

表 4 各周回数における針山の高さ

周回数	針山の高さ [nm]
1 周目	200
200 周目	203

図 38、表 4 より、各周回数における相対反射率および針山の高さに 1 周目と 200 周目では大きな変化はないことがわかる。また、針山の高さはレプリカモールド(A)と比べると高さが大幅に減少している。これは RTR 転写の結果がレプリカモールドから転写されたものであるため、残膜などの影響により高さのある針山の形成ができなかったことや、樹脂を滴下してから UV 硬化までの時間が短かったため、充填が不十分であることなどが原因として考えられる。

次に転写条件(ii)で回したときの RTR 転写結果の外観写真を図 40 に示す。



(a) 1 周目

(b) 10 周目

(c) 20 周目

図 40 各周回数における RTR 転写結果

図 40 より、RTR 転写を始めて 10 周目には樹脂の転写パターンに樹脂の付着が見られ始め、20 周目にはほとんど転写パターンが見えなくなっているため 20 周目を限界とした。ここで 1 周目、20 周目の相対反射率を図 41 に、SEM 画像を図 42 に示し、観察結果より求

められたそれぞれの図の針山の高さを表 5 に示す。

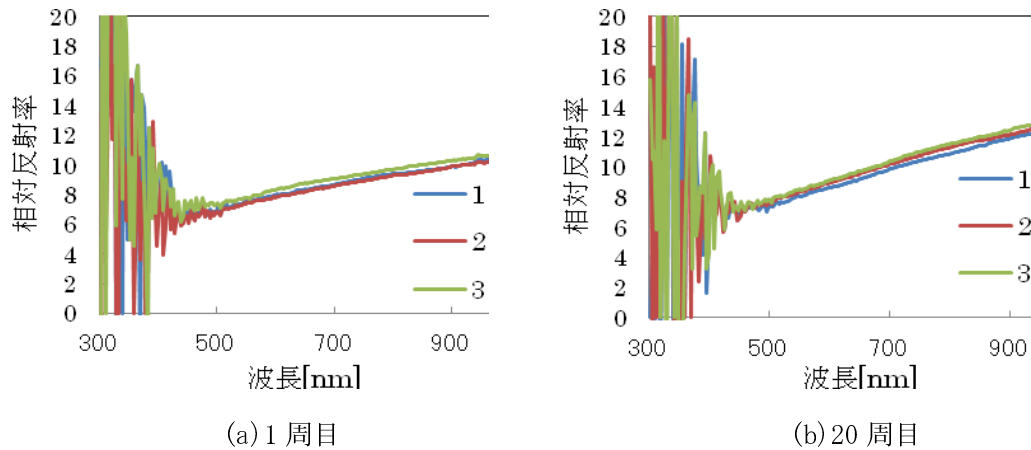


図 41 各周回数における相対反射率

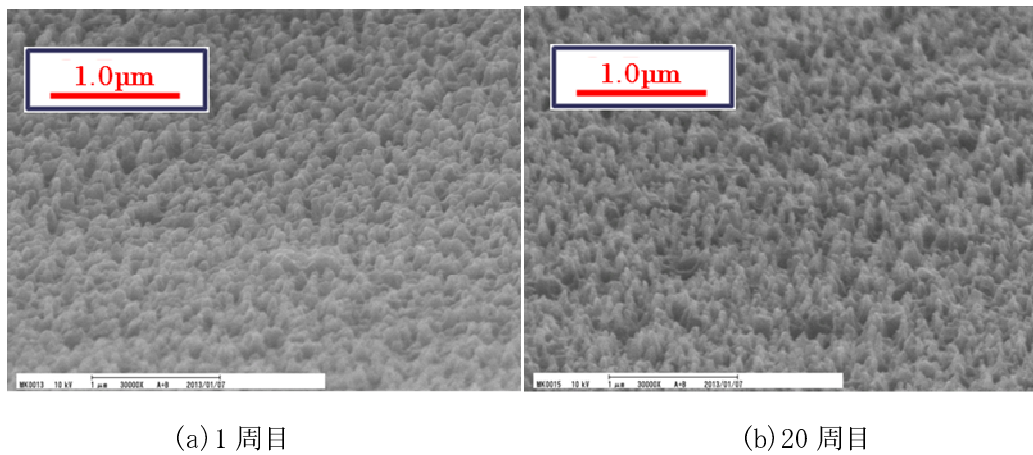


図 42 各周回数における SEM 画像

表 5 各周回数における針山の高さ

周回数	針山の高さ [nm]
1 周目	216
20 周目	233

周回数が増すごとに樹脂の付着は見られたが、図 41、表 5 より、樹脂が付着していない部分における 1 周目と 20 周目の相対反射率では大きな変化はないが、針山の高さは多少増えていることがわかる。これは、比較的高さの低いところに樹脂の付着が見られ、樹脂の付着のない高さの高いところを SEM 観察したためであると考えられる。また、レプリカモールド(A)と比べると高さが大幅に減少している。これはレプリカモールド(A)同様、RTR 転写の結果がレプリカモールドから転写されたものであるため、残膜などの影響により高さのある針山の形成ができなかったことが原因であると考えられる。充填時間においては転写速度が 5mm/sec と低速であるため原因であるとは言えないと考えられる。

以上より、レプリカモールド(A)、(B)の RTR 転写を行った結果を表 6 に示す。

表 6 各転写条件における結果

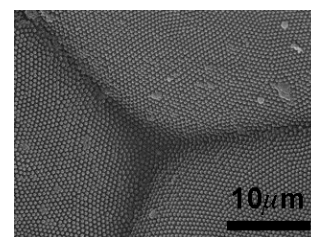
条件	使用レプリカモールド	転写速度 [mm/sec]	1 周目の針山の高さ [nm]	転写限界周回数
(i)	(A)	50	200	200 周以上
(ii)	(B)	5	216	20 周

この結果から、条件(i)と条件(ii)を比べたときに(ii)の方が針山の高さが多少高いものの、(i)の方が速い速度で転写可能であることや、200 周以上転写可能であることから耐久性に優れているといえる。

(注釈)

(*1) モス・アイ構造：

右図は蛾の目の表面を電子顕微鏡で観察した例である。表面に無数の突起物が見られ、この蛾の目を模倣した「モス・アイ」と呼ばれる微細周期構造で屈折率が徐々に変化するため光の反射を低減させることが出来る構造。



(*2) ナノインプリント：

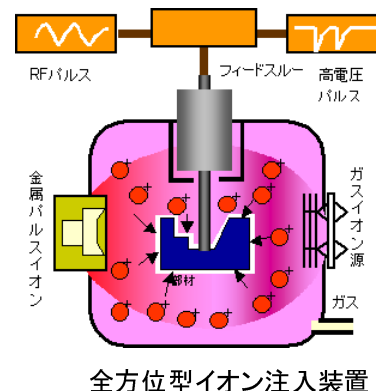
解像性をナノメートルサイズに高めた凹凸のパターンを形成したモールドを、基板上的の液状ポリマー等へ押し付けパターンを転写するもの。

(*3) ECR：

Electron Cyclotron Resonance (電子サイクロトロン共鳴) プラズマは真空容器内にガスを導入 (圧力 0.01Pa 台) し、磁界とマイクロ波を印加することによって発生させる。一般のプラズマより 1 から 2 桁低い圧力でプラズマを作ることができ、10 から 30eV の低エネルギーかつ高密度のイオン照射下で基板上に成膜できる。

(*4) PBII：

Plasma Based Ion Implantation はプラズマをベースにした三次元のイオン注入法。プラズマをベースとしたイオン注入装置でシンプルな構造のため、**低コスト、高い生産性、立体形状物、大面積に有効という特徴がある**。条件によりサンプル表面をプラズマによりエッチングすることができる。右図は PBII の概略図である。プラズマ中にサンプルを入れ、サンプルにパルス電圧を印加すると、その電圧によりイオンが加速されサンプルに注入される。全方向から間欠的にイオン注入することが可能となり均一性が優れる表面加工が可能となる。条件によりサンプル表面をプラズマによりエッチングまたは金属を蒸着することもできる。



4. 総括

モス・アイ構造作製

低反射率ナノインプリントのモールドを PBII および ECR 装置により作製した。PBII ではアスペクト比 2 程度のモス・アイ構造を、ECR 装置でのイオンエッチングではアスペクト比 10 程度のモス・アイ構造を作製することが出来た。このときの反射率は 0.1% 以下を達成することが出来た。

大判サイズ対応（100mm サイズ原版作製）

GC 基板の ECR 装置によるエッチングにおいてエッチング可能なスポット径が 40mm ϕ のため、より大サイズでも対応が可能のように装置改造を実施した。真空チャンバー内に稼働ステージを設置しチャンバー内ぎりぎりのサイズまで基板を動かすことにより 100mm サイズの平板基板の原版モールドの作製が可能になった。

モールドの円筒形状対応

ECR 装置でロール状 GC モールドを作製するためには、モールドの表面をナノレベルで鏡面にする必要があった。現在 GC 円筒を鏡面にする技術は無く、今後の開発課題となる。一方、平板 GC をマスターモールドとしてレプリカモールドを作製し、円筒形状モールドへ対応させた。

離型処理

離型処理として離型剤を塗布し離型剤の定着性を上げるための金属薄膜の成膜を実施した。金属膜の膜厚による最適化と離型材塗布により離型性を高めた。離型率は 100% を達成している。

また、金属膜＋離型剤の定着という手法以外にも GC 基板表面に直接フッ素化を施すことにより離型性を向上させる試みも実施した。

レプリカ版の作製

カチオン重合系硬化樹脂材料を用いたレプリカ版を作製することにより、従来使用しているラジカル重合系硬化樹脂にお互い接着しない樹脂レプリカ版を作製した。

また、そのレプリカ版作製時の転写時の条件最適化を実施した。

レプリカ版による Roll To Roll 再転写

市販レプリカ版による連続転写性予備実験の後、平板 GC から作製したレプリカ版による RTR 再転写を実施し、十分な反射率低減を確立できた。

100mm 幅低反射率フィルムの製造（目標：サイズ 100mm 幅）

100mm 角平板 GC を原版としてレプリカ版を作製、それを元に RTR 装置にて 100mm 幅低反射率フィルムの製造を実施し、目標サイズに達成することが出来た。

反射率 0.1%達成（目標：反射率 0.1%以下）

低反射率フィルムの反射率を評価する際に、裏面側の反射率の影響により見た目上の反射率が最大でも半分までしか到達しない。そこで反射率の検証の意味でも構造体形成の両面化を施すことにより反射率を検証した結果、0.08%と目標を達成することが出来た。

量産性確立（目標：転写速度 1000mm/min 以上）

連続転写回数に加えて転写速度が 1000mm/min (16.7mm/sec) 以上の量産性を目標として条件の最適化を実施したところ、十分な速度と連続転写回数を達成できた。

5. 研究開発後の課題

低反射率光透過フィルムの反射率を 0.1%以下とするためにはフィルムと基材およびその接着材（両面テープなど）の屈折率を考慮したモス・アイ構造の設計をする必要があること、光硬化樹脂の強度（表面のハードコート）を改良することが判明した。また事業化に向けて低反射率光透過フィルムを大型化するためには、GC 基板そのものの大型化や円筒 GC の作製、鏡面仕上げの方法を製造会社と構築する必要がある。

6. 事業化展開

事業化については、複数の川下企業より引き合いをいただいている。生産コスト、品質、信頼性のニーズを満足できれば事業化へ進めることが期待できる。

初期は小面積で供給し、大面積へ展開を行う。量産実績によりエッチング装置、RTR 装置の大型化を検討する。

7. 当該研究開発の連絡窓口

総括研究代表者（P L）
株式会社イオンテクノセンター
技術開発部シニアリサーチャー
川野輪 仁
TEL：072-859-6611

この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願または未公開の産業財産権等または未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれていますので、通例の取り扱いにおいて非公開とします。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成 11 年法律第 42 号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。