

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高輝度LED用フォトリソグラフィック結晶を形成する
インプリントモールドの研究開発」

研究開発成果等報告書

平成28年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 公益財団法人 長野県テクノ財団

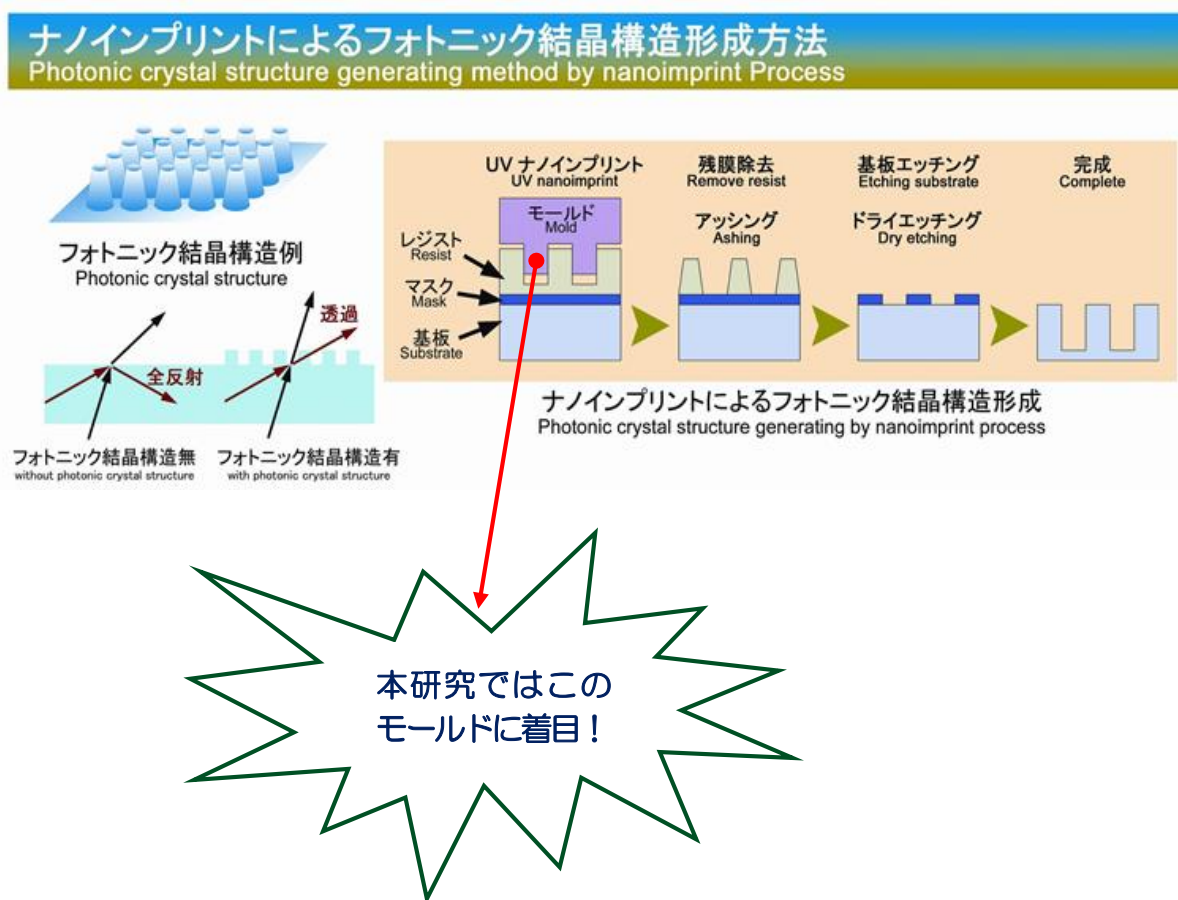
目 次

第1章	研究開発の概要	P 1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	P 2
1-2	研究体制	P 5
1-3	成果概要	P 7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	P 9
第2章	本論	
2-1	マスター（絶縁体）の表面改質	P 1 0
2-2	導電膜形成	P 1 2
2-3	電鍍めっき	P 1 3
2-4	離型性を向上させるコーティング	P 1 5
第3章	全体総括	
3-1	研究開発成果	P 2 1
3-2	研究開発後の課題・事業化展開	P 2 2

第1章 研究開発の概要

LEDは次世代照明として広範囲で適用が始まっており、更なる高輝度化が望まれている。また、川下企業からも「インプリント技術を使ってフォトニック結晶を形成しLEDの外部取り出し効率を20%アップする」といった目標値が示されている。これを受け、超微細で高精度の転写が可能な電鋳技術を使ってインプリント用の金型を作製し、外部取り出し効率の目標値20%を実現する。以下にインプリントによるフォトニック結晶の形成方法を記す。

【fig.1】



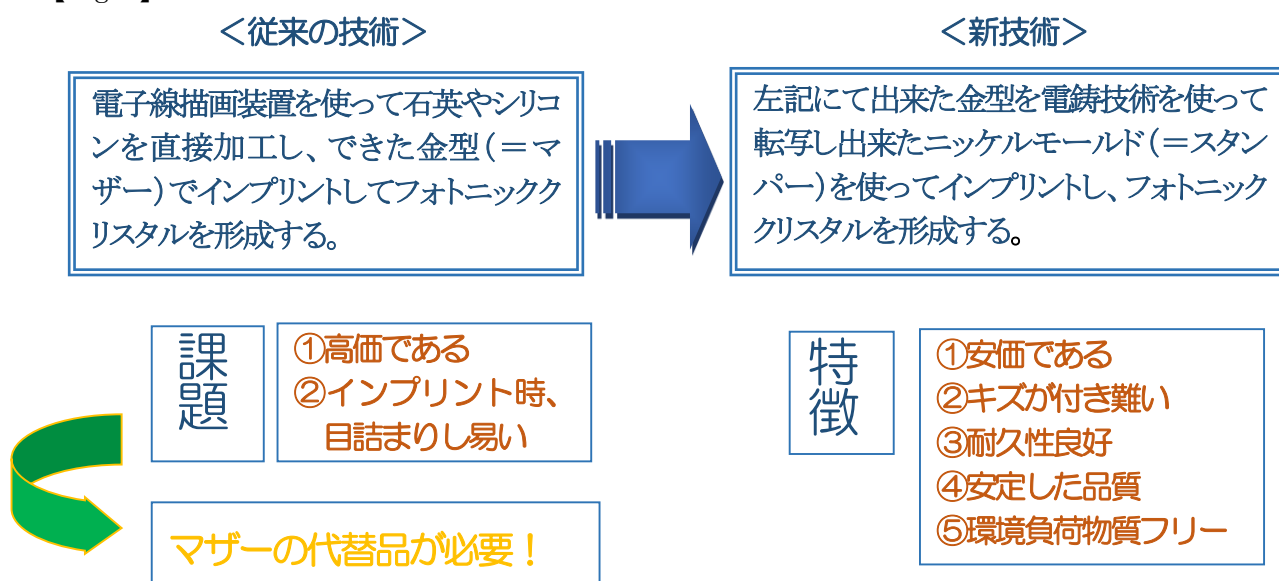
20%アップを図るには、微細構造の規則正しいHole・Pillarの形状や配列が不可欠であり、モールドの精度が要求される。これには微細構造を高い精度で転写できる「電鋳技術」を使ってインプリント用金型を安価に作製する。

上記微細構造を持ったインプリントモールド（マザー）は通常電子線描画装置にて石英やシリコンに直接加工されたものが使用されている。しかしながら、高価な装置を使い、長時間掛けて加工するため、出来上がったマザーのコストは非常に高いものになっている。よって、数百回のインプリントで目詰まりを起こし易い量産での使用は難しく、代替え品が検討されているのが実状である。(fig.2 参照)

以上の点から、高価なマザーの代替え品としてマザーをインプリント法にて転写したマスター（=PETフィルム上にUV硬化樹脂を使って微細構造を転写したもの）から、ニッケル電鋳にて再度転写したスタンパー（=ニッケルモールド）を作製する方法が有用と考える。

ニッケル電鍍は一般に表面粗さ 0.050 μ m 程度の面を精度よく複製可能であることから、この手法でフォトニッククリスタルを形成することが適切であると考えられる。

【fig. 2】



従って今年度は昨年同様、微細構造を持つマザーをインプリント法にて転写したマスターから、ニッケル電鍍にて再度転写しインプリントモールド（金型）を作製する技術を開発する。これに伴い、マスターの表面改質技術の確立・導電膜形成に係るめっき液の組成開発及びめっき条件の確立・電鍍めっきに係る組成の検討及び管理方法の確立・離型性を向上させるコーティング膜の開発を行う。詳細は下記を参照。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

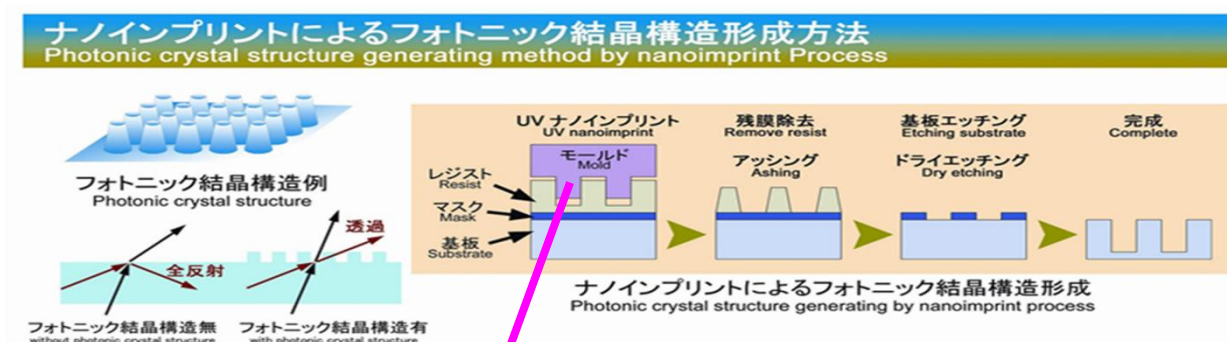
1-1-1 研究の背景

LEDの市場は一般照明用途や液晶ディスプレイ用途の需要に支えられ、成長は2018年まで加速すると言われており、特に照明用光源としてLEDは注目されている。その大きな理由は従来の白熱灯や蛍光灯といった光源に比べ消費電力が小さいことである。つまり高効率の光源が注目されているのである。この高効率化を図る手法の一つに外部取り出し効率のアップがあり、この手法を使って高輝度化を目指す。具体的には川下企業のニーズである「LED外部取り出し効率の20%アップ」という目標値に対し、新しい電鍍技術を開発することで、超微細で高精度なインプリント用金型を実現し、そして高精度なフォトニッククリスタルを形成する。そうすることで、LEDの高輝度化を図る。

1-1-2 研究目的及び目標

インプリント技術を使って高精度なフォトニッククリスタルを形成するには、超微細で高精度なモールド（金型）が必要となる。通常、電子線描画装置にて石英やシリコンに直接加工されたものが使用されている。しかしながら、高価な装置を使って長時間掛けて加工するため、出来上がったモールドは非常に高価なものになる。よって、数百回のインプリントで目詰まりを起し易い量産での使用は難しく、代替え品が検討されている。そうした中、本研究では高精度な電鍍技術を使って、石英やシリコンに替わるニッケルモールドを作製することを目的とする。

高精度のニッケルモールドを作製するのに、マスター（絶縁体）の表面改質・導電膜形成・電鍍めっき・離型性を向上させるコーティングの4つのテーマを掲げて研究開発をおこなっている。



【TARGET】

- ①フォトニッククリスタルの最適形状を開発し、出射効率アップを図る。
- ②マスターの表面改質・導電膜形成・電鍍めっき・離型性を向上させるコーティング各工程の技術確立を図る。
- ③品質・コストを見直し、量産に合った工程改善をおこなう。

1-1-2-1 マスター（絶縁体）の表面改質

フォトニッククリスタルの最適形状の開発をおこない、フォトニッククリスタル（微細構造）の有・無で光の出射量がどれだけ増すかシミュレーションをおこない、出射効率を算出する。出射効率が最も高くなるフォトニッククリスタル形状のマザーを作製し、一度インプリントにより転写されたマスターからインプリントモールド（電鍍金型）を作製する。インプリントにより転写されたマスターは絶縁体であり、そのまま導電膜を形成することは難しい。そこで従来と異なる手法で、微細構造を破壊することなく、改質できる新しい技術を確認する。さらに、量産性を考慮した工程の見直しを図ることで、低コストで安定した品質を維持していく。具体的には、絶縁体の表面改質時間を短縮すると同時に、インプリントモールド上に発生するシミ・ムラの改善を図っていく。

1-1-2-2 導電膜の形成

本研究においては、ウェット方式（無電解ニッケルめっき法）で導電膜の形成をおこなう。そうすることで、表面硬度がアップし、インプリント時に付着するニッケルモールド上のキズ付着を防止する。それには、絶縁体であるマスターに、触媒の濃度・触媒付与回数・無電解ニッケルめっき液の組成及びめっき条件をどのように設定するかが重要である。具体的には、めっき被膜に未着・膨れ・破れ・ザラ等の欠陥を減少させる条件を見つけだしていく。

また、無電解ニッケルめっき液の組成については、マスターが樹脂であるため、低温（40～50℃）での処理が望ましく、これに適した組成を開発する。

確立できた導電膜の形成工程を見直しすることで、原材料費・工数及び不良率を削減し、量産に見合った工程になるよう改善を図っていく。特に導電膜形成時の前処理については、改善因子が多く含まれており、詳細なところまで確認する必要がある。

1-1-2-3 電鍍めっき

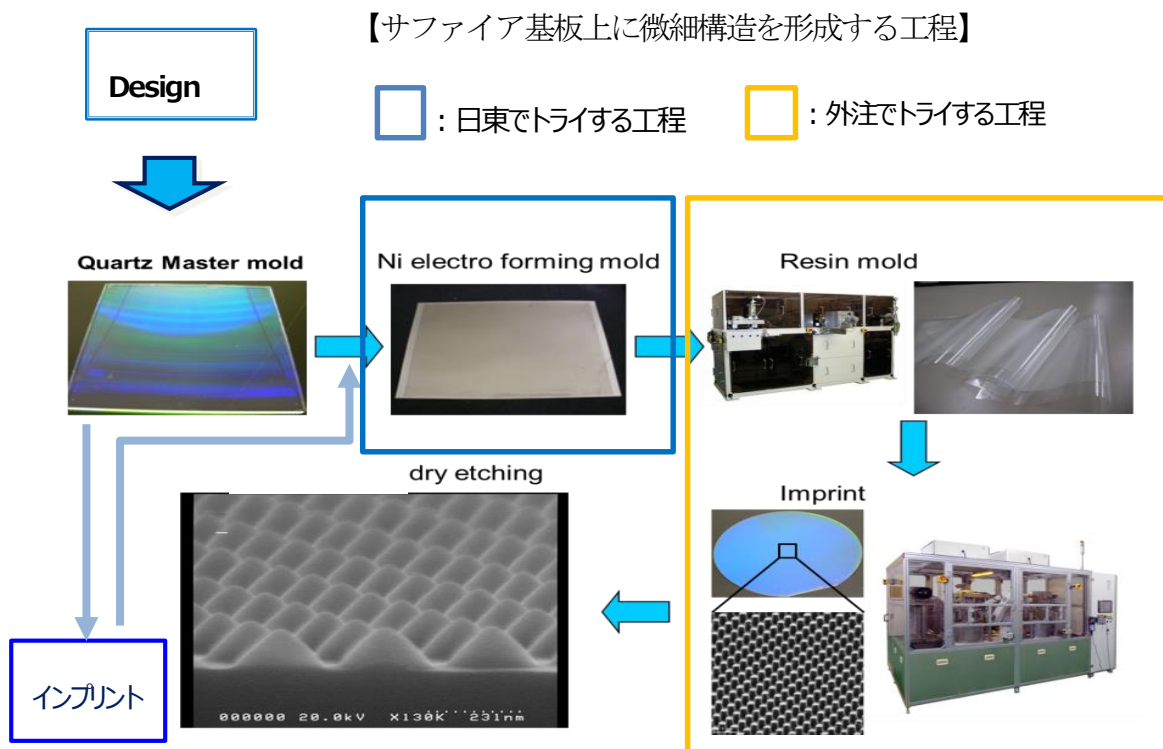
次工程で作製するPDMS（樹脂モールド）の品質は、ニッケル電鍍モールドの品質で決まると言っても過言ではない。ニッケル電鍍上の微細構造は規則正しいピラーの配列等の精度が要求される。電鍍精度を満足させる因子は色々あるが、まずは膜厚を均一（有効範囲でニッケルモールドの膜厚を、 $t=0.2 \pm 0.01$ mm）にすることである。

さらに、応力や欠陥の少ないニッケル電鍍モールドは、めっき液の組成と電流値の制御にて、作製する。めっき液の欠陥には、例えば反り・うねり・カエリ・ザラ等が挙げられ、これらの改善には、電鍍めっき液の管理方法の確立や抜き落としし作業の改善・裏面の研磨、さらにはフォトリソグラフィ外観保護のための保護コーティングの塗布技術も必要となる。そうすることで、量産を考慮した工程の改善を図る。

1-1-2-4 離型性を向上させるコーティング

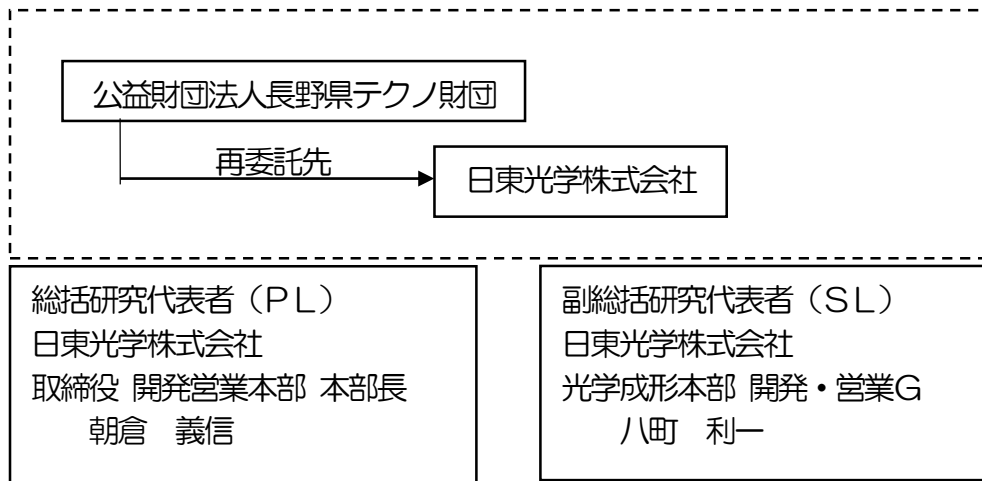
離型性を向上させるコーティング膜は、大きく2種類に分けられる。一つはインプリントの連続成形には強いが、欠陥が生じた際、修正が不可能な膜。もう一つは、インプリントの連続成形には弱い、欠陥が生じた際、容易に離型膜を剥離することができ、さらに再成膜しても、初期と同じ離型性を保てる膜である。前者を、DIP・PVD・DLCの手法を使いフッ素を用いた膜での検討をおこなう。後者は蒸着法を使ってフッ素を使用した単分子膜形成の検討をおこなう。

これに対し、まずは簡易的に撥水性を確認し、各コーティング膜の評価をおこなう。さらにUV樹脂を使用して離型性を確認し、最終的にはインプリント成形をおこなうことで、離型膜の耐久性を評価する。



1-2 研究体制

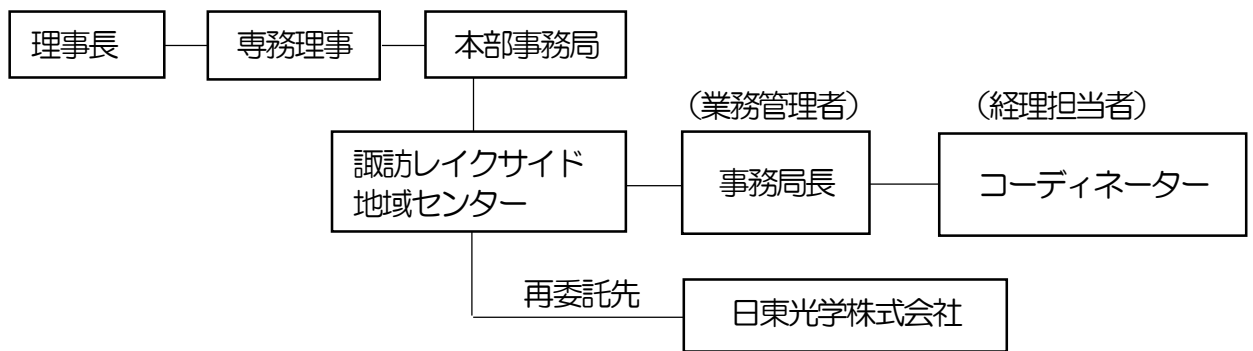
1-2-1 研究組織 (全体)



1-2-2 管理体制

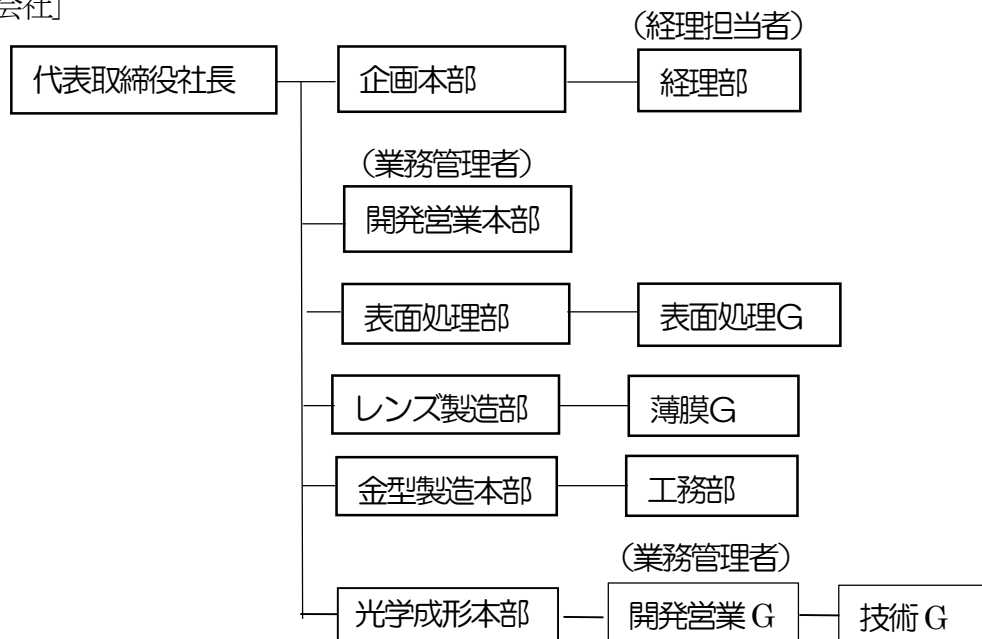
1-2-2-1 事業管理機関

[公益財団法人 長野県テクノ財団]



1-2-2-2 再委託先

[日東光学株式会社]



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人長野県テクノ財団

管理員

氏名	所属・役職
小林 高弘	諏訪テクノレイクサイド地域センター 事務局長
西川 光貴	諏訪テクノレイクサイド地域センター コーディネーター

【再委託先】

研究員

日東光学株式会社

氏名	所属・役職
朝倉 義信	取締役 開発営業本部 本部長
望月 恵一	開発営業本部
海野 輝彦	金型製造本部 工務部 部長
安田 尚司	光機製造本部 表面処理G
遠藤 仁志	光学成形本部 技術G
押切 絢貴	企画本部
両角 美智	光学成形本部 技術G 課長
森泉 康	レンズ製造部 薄膜G 主任
八町 利一	光学成形本部 開発営業G 課長

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】

公益財団法人長野県テクノ財団

(経理担当者) 諏訪テクノレイクサイド地域センター 職員 中野 友美

(業務管理者) 諏訪テクノレイクサイド地域センター 事務局長 小林 高弘

【再委託先】

日東光学株式会社

(経理担当者) 取締役 企画本部 本部長 岩村明宏

(業務管理者) 取締役 開発営業本部 本部長 朝倉 義信

光学成形本部 開発営業G 課長 八町 利一

1-2-5 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
朝倉 義信	取締役 開発営業本部 本部長	PL
八町 利一	光学成形本部 開発営業G 課長	委SL
望月 恵一	開発営業本部	委
海野 輝彦	金型製造本部 工務部 部長	委
安田 尚司	光機製造本部 表面処理G	委
遠藤 仁志	光学成形本部 技術G	委
押切 絢貴	企画本部	委
両角 美智	光学成形本部 技術G 課長	委
森泉 康	レンズ製造部 薄膜G 主任	委
本間 英夫	関東学院大学 名誉教授	アドバイザー (謝金・旅費)
高井 治	関東学院大学 教授	アドバイザー (謝金・旅費)
小久保 光典	東芝機械株式会社 部長	アドバイザー (謝金・旅費)
藤原 茂	東芝機械株式会社 主幹	アドバイザー (謝金・旅費)
小林 高弘	公益財団長野県テクノ財団 諏訪テクノレイクサイド地域センター 事務局長	
西川 光貴	公益財団長野県テクノ財団 諏訪テクノレイクサイド地域センター コーディネーター	

1-3 成果概要

マスター（絶縁体）の表面改質・導電膜形成・電鍍めっき・離型性を向上させるコーティング。以上4つのサブテーマについて、研究開発をおこなってきた。研究成果を以下に記す。

1-3-1 マスター（絶縁体）の表面改質

1-3-1-1 フォトニッククリスタルの最適形状

フォトニッククリスタルの最適形状を電磁場解析し、出射効率が16%アップすることが分かった。しかしながら、形状的に容易に作製できるものではなく、（=欠陥率が高く）今後も継続して、高品質で安定して作製できる最適解を追及する。そして、出てきた解を基に現物を作製して効率の確認をおこなっていく。

1-3-1-2 マスターの表面改質技術の確立

マスター（絶縁体）に導電膜を形成させるのに表面改質が必要であり、今回はラジカル水を使った表面改質をおこない、技術的な改善が図れた。さらに量産を考慮した最適条件を確立できた。

1-3-2 導電膜形成

1-3-2-1 導電膜の形成技術の確立

マスター（絶縁体）上に無電解ニッケルめっきにて導電膜の形成が可能となった。マスターは樹脂で出来ており、絶縁体であること。さらに表面はサブミクロンサイズのフォトニッククリスタルが形成されていることから、前処理条件と無電解めっき液の組成や条件を開発することで、マスター表面全体にニッケル皮膜を形成することが可能になった。

1-3-2-2 工程改善

工程改善を図ることで、品質の安定（うねりの改善）が図れた。さらに量産を考慮した導電膜の形成工程を改善できた。具体的には、前処理工程を見直すことで、工数の削減・材料費の削減が図れた。

1-3-3 電鍍めっき

1-3-3-1 膜厚の均一化

めっき治具及びマスターの固定方法の改善により、 $\phi 170\text{ mm}$ （4インチサイズ）まで膜厚の均一化（ $t=0.2\text{ mm}\pm 0.01\text{ mm}$ 以内）が図れた。

1-3-3-2 品質改善

当初から発生していた電鍍めっきの反りを、電流密度を制御することにより、改善が図れた。一方、カエリに関しては、電鍍をワイヤーにて切り抜くときの作業改善にて、カエリを防止することが可能となった。

1-3-3-3 工程管理方法の確立

電気めっき液は通常、一度建浴すればめっき液は長期間使用できる。以上の点から、電鍍めっき液の管理方法を検討し、3点を管理することで長期間の使用が可能となった。

1-3-4 離型性を向上させるコーティング

離型性を向上させるコーティングには2種類あって、一つはインプリントの耐久性があり、容易に剥離できない膜。もう一つはインプリントの耐久性は前記程ないが、真空紫外線を使用することで、容易に剥がれ、再度成膜が可能な膜である。インプリント用モールドの離型膜としてどちらが相応しいか検討をおこなった。検討結果を以下に記す。

1-3-4-1 インプリントで耐久性がある離型膜の検討

DIP・PVD・DLCにてフッ素が付いた離型膜を成膜し、まずは離型評価をおこなってみた。結果、DIP法が有効であることが分かった。また、PVDも初期はNGであったが、試薬を変更することで離型性を向上させることができた。しかしながらこれは、既に使われている技術であり、新規性に欠ける。今後も他の手法を検討していく。

1-3-4-2 剥離、再成膜が可能な離型膜の検討

蒸着法にてフッ素が付いた試薬を単分子レベルで成膜する技術を確立できた。この単分子膜（=SAM膜）をインプリントすることで耐久性の評価をおこなったところ、未処理品よりも離型性はあり、1ロール分（ $n=282$ 回）の離型性に問題はなかった。また、1度離型膜を剥離して、再度離型膜を成膜した場合、離型性は初期と変わらなかった。また今回、離型性の評価を行う前から、表面にシミ等の欠陥が多くあり、如何に少なくしていくかが、今後の課題である。

【目標に対する達成度】

No.	サブテーマ名	今年度の目標	達成度
1.	マスターの表面改質	<ul style="list-style-type: none"> ・フォトニック結晶最適形状の開発 ・マスターのラジカル水を用いた表面改質技術の確立 ・工程改善 	95%
2.	導電膜形成	<ul style="list-style-type: none"> ・導電膜の形成技術の確立 ・工程改善 	100%
3.	電鍍めっき	<ul style="list-style-type: none"> ・膜厚の均一化 ・品質改善 ・工程管理方法の確立 	100%
4.	離型性を向上させるコーティング	<ul style="list-style-type: none"> ・インプリントで耐久性がある離型膜の検討 ・剥離、再成膜が可能な離型膜の検討 	100%

1-4 当該研究開発の連絡窓口
 日東光学株式会社（上諏訪工場）
 光学成形本部 開発営業G 八町利一

〒392-0021
 長野県諏訪市上川 1-1538
 TEL：0266-52-6240
 FAX：0266-52-6720
 E-mail：tyamachi@nittohkogaku.co.jp

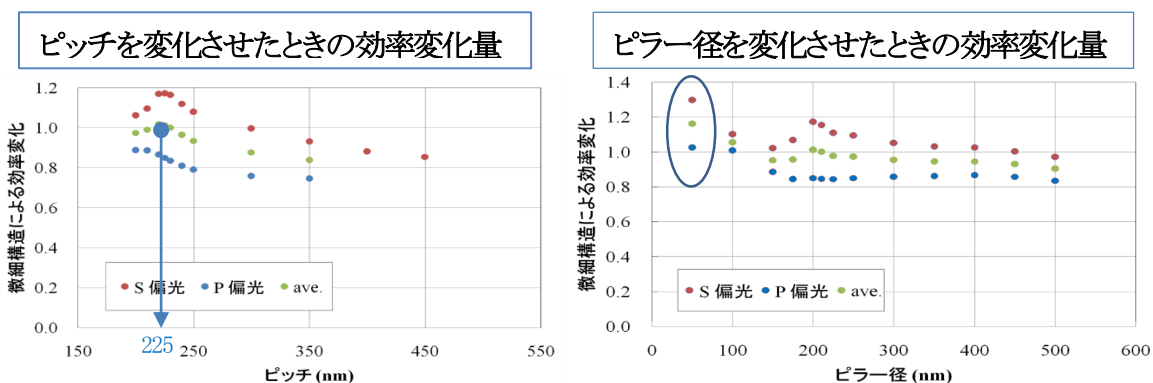
第2章 本論

2-1 マスター（絶縁体）の表面改質

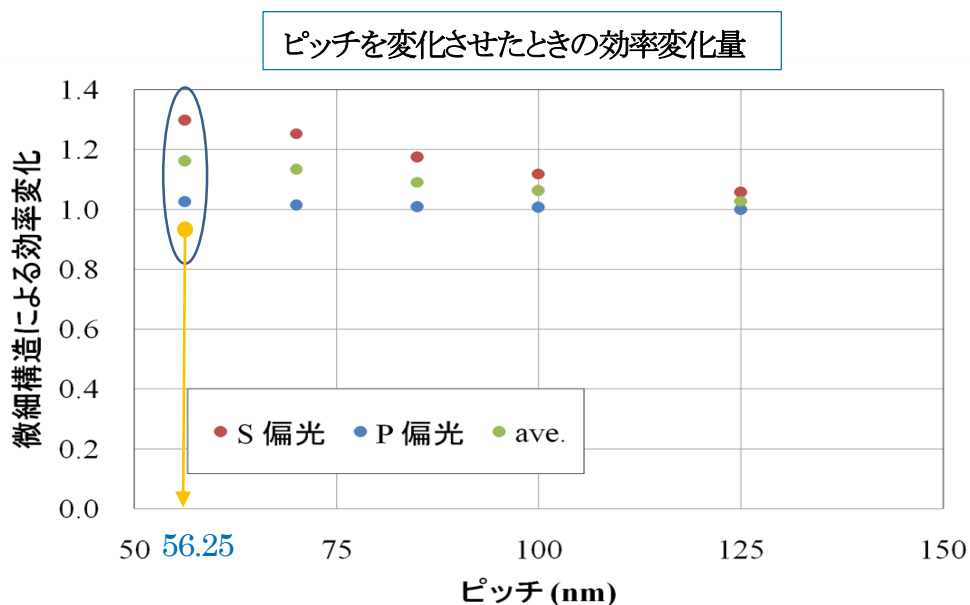
2-1-1 フォトニッククリスタルの最適形状

フォトニッククリスタルの最適形状を開発することで、高輝度LEDの出射効率をアップさせる。現状のフォトニッククリスタル構造（ピラー径： $\phi 230$ nm、高さ： 200 nm、ピッチ： 460 nm）を基に、ピラー径やピッチを変化させて最大の効率条件を検討した。結果を以下に記す。

効率変化量が一番大きかったピッチ 225 nmの条件で、ピラー径を $\phi 50$ nm～ $\phi 500$ nmまで変化させた。このときの高さは 300 nmとし、 $\phi 50$ nmで最大値となり、平均値で 16% 上昇することが分かった。



さらにピラー径を $\phi 50$ nm・ピラー高さを 75 nmに固定し、以下の通りピッチを変化させてみた。



以上の点から、フォトニッククリスタルの最適形状は、

- ・ピラー径：φ50nm
- ・高さ：75nm
- ・ピッチ：56.25nm であり、この条件の時、出射効率は平均で16%アップすることが分かった。しかしながら、形状的に容易に作製できるものではない。(=欠陥率が高い) によって、今後は高品質で安定して生産できるような最適解を追求していく。それには、具体的に円柱形状や配列を変化させて検証をおこなっていく。

2-1-2

今まで検討してきた、クロム酸・プラズマ処理・UV処理・オゾンナノバブル水処理・ラジカル水処理の表面改質処理の中から、密着性・離型性・技術的な課題の評価をおこない、最終的には「ラジカル水処理」を選択した。この処理は15~20min改質処理しても、表面粗さRaが0~1nm変化する程度で、最適な表面改質技術を確立できた。

	クロム酸処理	プラズマ処理	UV 処理	オゾンナノバブル水処理	ラジカル水処理
めっきの密着性	×	×	○	×	○
技術的課題	環境負荷 (有害)	表面の荒れ 大	表面の荒れ 大	密着性なし オゾン濃度増やす	最適な条件出し 必要



ラジカル水処理を選択

処理時間	表面粗さ (Ra)	樹脂の付着	シミ・ムラ
0	6 nm	—	—
10min	6 nm	無	有
15min	7 nm	無	無
20min	7 nm	無	無
30min	7 nm	有 (微量)	無
40min	8 nm	有 (微量)	無

※45min以上になると、樹脂の付着量が増し、マスターからの離型が難しくなる。

2-2 導電膜形成

2-2-1 導電膜の形成技術の確立

導電膜の形成については、以前ドライ系の処理とウェット系の処理で検討をおこなったことがあり、その結果、コストメリットそしてアスペクト比の高い製品にも均一に導電膜を形成できる点から、ウェット系の処理を選択した。ウェット系の処理では、下地の形状に沿って膜厚を均一に成膜できる無電解ニッケルリンめっきを選択し、電鍍めっきまでの工程を以下の通り確立した。今回のマスターは樹脂（絶縁体）であり、表面にはサブミクロンサイズの微細構造が形成されていることから、前処理条件と無電解ニッケルリンめっき液の組成や条件を開発することで、マスター表面全体にニッケル皮膜を成膜させることが可能となった。

・導電膜形成方法

	コスト	キズの付き難さ	アスペクト比が低い製品の導電膜形成状態	アスペクト比が高い製品の導電膜形成状態
Dry Coating	高	×	○	×
Wet Coating	安	○	○	※○

※導電膜形成のための条件出しが必要

無電解Ni-Pめっき法を選択

【最適工程】

- ①脱脂
- ②コンディショナー
- ③触媒付与
- ④無電解Ni-Pめっき
- ⑤電鍍めっき

2-2-2 工程改善

電鍍めっき後、課題となっていた「電鍍のうねり」と量産を考慮した導電膜形成について検討をおこなった。具体的には、触媒付与行程・無電解めっき工程の見直しすることで、工数の削減・導電膜形成時間の削減・原材料費の削減の検討をおこなった。結果を以下に記す。

2-2-2-1 「うねり」の改善内容

No	要因	対策
1	基板～マスターに貼り付けるテープの隙間から処理液や空気が入り込むため。	テープの貼り付け方法変更 (前処理液が入り難い貼り付けに変更)
2	基板とマスター間に入る水量が多く、更に導電膜形成時の温度にて膨張し歪みを生じる。	過剰量の水は吸出し実施。 ※昨年より導電膜形成時の前処理液温度を概ね40℃とすることを実施済み。

2-2-2-2 量産を考慮した導電膜の形成方法（工程改善）

工程	課題	改善内容
触媒付与	処理時間 (max.4hr) 濃度	<ul style="list-style-type: none"> ・ラジカル水での表面改質、HClの添加量を変更することで、Pdの吸着量が増え、現状3min * 3回⇒2min * 2回に短縮が可能となった。（工数削減） ・Pd濃度を変更することで、微細構造中への触媒の付着を可能にし、微細構造内部からの無電解Ni-Pめっきの析出を可能にした。（材料費の削減）
無電解Ni-Pめっき	処理時間	<ul style="list-style-type: none"> ・無電解Ni-Pめっき液は、錯化剤とpHを変更することで、析出速度を速めることが可能となった。（30min⇒10min）

上記触媒付与工程では、パラジウムを溶かす塩酸の量を変えることで、マスターへのパラジウムの吸着量が増加し、処理回数を短縮できた。また、パラジウムの濃度を変更することで、フォトニッククリスタル底部からのニッケルの析出を可能とした。さらに、めっき液の組成を改善することで、短時間でニッケル皮膜の形成が可能となり、電鍍裏面に発生する、ザラの改善にも繋げることができた。

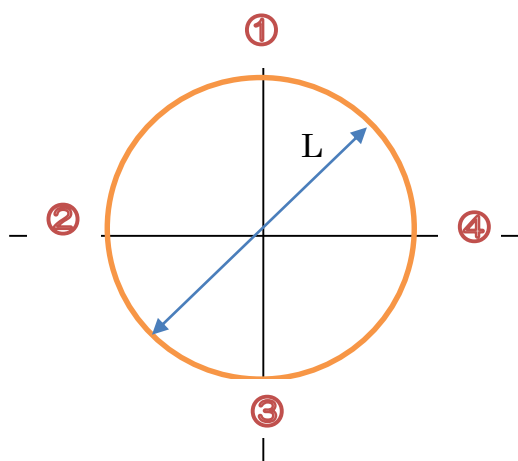
2-3 電鍍めっき

電鍍めっきに使用する治具の形状そして製品とアノードの位置関係を調整することで、膜厚を4インチサイズまで均一（±0.01mm以内）にすることが可能となった。さらに、以前から課題となっていた反り・カエリそれから量産を考慮しためっき液の管理方法（原材料費の削減）の検討をおこなった。結果は以下の通り。

2-3-1 膜厚の均一化

φ250mm SUS円盤板上に、電鍍ニッケルめっきをおこない、膜厚の均一性を調査した。めっき条件は、以下の通り。

○膜厚測定箇所



※下表の数値を直径とする円の①②③④のポイント（4点）の膜厚測定をおこなった。

◎めっき条件

電流値	時間
0～10A	10min
10～40A	10min
40A 保持	108min

◎各ポイントの膜厚データ

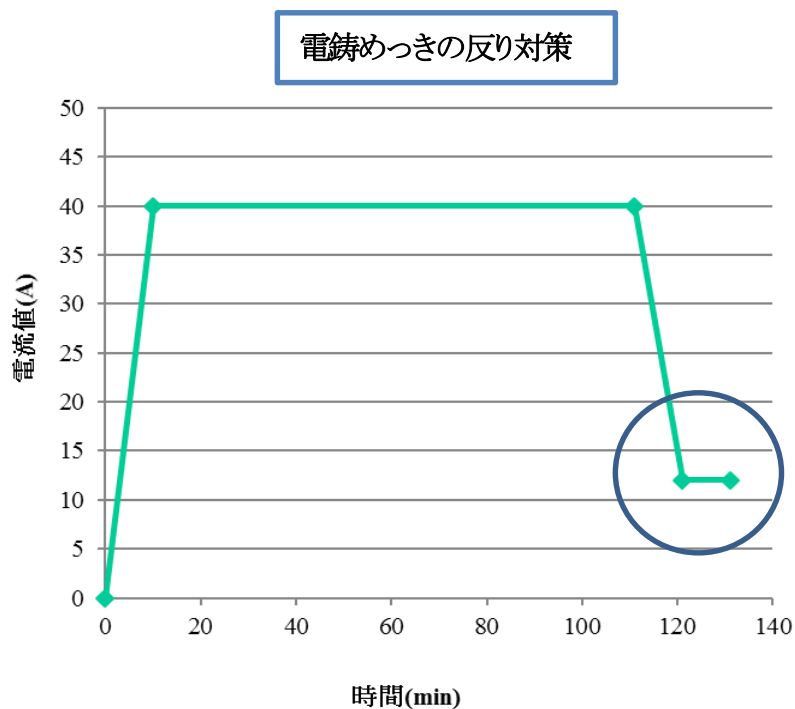
Diameter	①	②	③	④	AVG	σ	3σ
0(中心)	0.190	0.190	0.190	0.190	0.190	0.00000	0.00000
110mm	0.199	0.198	0.198	0.199	0.199	0.00058	0.00173
130mm	0.199	0.199	0.200	0.199	0.199	0.00050	0.00150
150mm	0.202	0.203	0.201	0.201	0.202	0.00096	0.00287
170mm	0.203	0.205	0.203	0.204	0.204	0.00096	0.00287
190mm	0.212	0.211	0.209	0.211	0.211	0.00141	0.00424
210mm	0.228	0.231	0.228	0.229	0.229	0.00141	0.00424
230mm	0.261	0.258	0.261	0.259	0.259	0.00245	0.00735

※4インチ(φ170mm以内)であれば、治具の形状を変更することで、±0.01mm以内に入れることが可能となった。

2-3-2 品質改善

2-3-2-1 反り量の低減

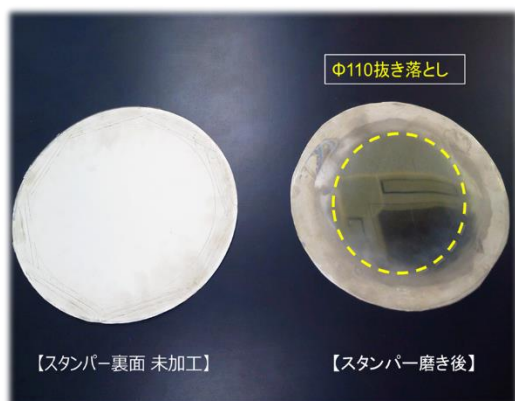
当初から発生していた、電鍍めっきの反り(初期は4mm有り)を、電流値を制御することで、反り量は0～0.2mmに改善できた。



※上記電流制御で応力が引っ張り側に、反り量が0.2mmとなった。

2-3-2-2 裏面のザラ (凸)

2-2-2-2で記した、導電膜の形成時間を短縮したことで、裏面のザラ数量が減少した。また、電鍍めっき工程では、2段階のろ過をおこなっているため、ザラの発生はさらに減少した。そうした中、万が一ザラが発生した場合でも、下図の通り研磨することで、除去が可能となった。



【電鍍の磨き前と後】

2-3-3 工程管理方法の確立

めっき液の寿命を延ばすのに、電鍍めっき液を以下の通り管理することとした。

2-3-3-1 比重管理

比重計にてめっき開始前に比重を測定。基準値から外れている場合は、スルファミン酸ニッケル又は水を適量添加することとした。

2-3-3-2 ハルセル試験

電鍍めっき液建浴直後のハルセル試験結果と、次におこなうめっきの前に、同じ条件でハルセル試験をおこない、析出状態を比較する。変化点を考察し、不足している薬品を補給し、建浴直後のハルセル状態に近づけることとした。

2-3-3-3 添加剤量の管理

φ125mmのリング及びφ80mmのリングを使って、液膜状態を確認し、結果に基づきピット防止剤を添加することとした。

2-4 離型性を向上させるコーティング

離型性を向上させるコーティングには2種類あって、一つはインプリントの耐久性があり、容易に剥離できない膜。もう一つはインプリントの耐久性は前記程ないが、真空紫外線を使用することで、容易に剥がれ、再度成膜が可能な膜である。まずは前者の離型膜の検討をおこなったため、以下に結果を記す。

2-4-1-1 耐久性のある離型膜の種類と処理結果

No.	方法	種類	結果
1	PVD	撥水膜	△
2	DLC	フッ素系DLC膜	×
3	DIP	フッ素系溶剤A	△
		フッ素系溶剤B	○
		フッ素系溶剤C	○

※上記評価結果から、DIPでおこなったフッ素系溶剤が優れていることが分かった。

2-4-1-2 UV樹脂の剥離力量測定結果

前記PVDの処理膜の撥水性が向上しなかったため、サンプルの取り付け位置や資料濃度を変化させ、水の広がり量を観察した。

試薬の濃度と位置（上段/下段）	上段に置いた試料の撥水性	下段に置いた試料の撥水性
50/0	3.6mm	3.9mm
50/50	3.9mm	4.2mm
50/70	3.9mm	4.1mm
50/100	3.7mm	4.1mm
70/0	3.6mm	3.7mm
70/70	3.5mm	3.7mm
70/100	3.6mm	3.9mm
100/0	3.8mm	3.9mm
100/100	3.2mm	3.7mm

PVDの処理は離型剤濃度を高く、試料を装置の上段に置くことで、PVD法にて高い撥水性を得ることができた。

しかしながらこれらの処理は、国内にて既におこなわれており、新規性に欠ける。よって、本研究では、「SAM膜」を選択し、以降評価することとした。

2-4-2 再成膜が可能な離型膜

2-4-2-1 SAM膜の特徴

- ・分子レベルでの成膜が可能であり、均一膜の形成が可能である。
- ・SAM膜は紫外線により、容易に除去ができ、再度成膜が可能である。

2-4-2-2 基板（ニッケル電鍍）との密着性評価

基板（ニッケル電鍍）表面を、紫外線照射装置を用いてクリーニングする。クリーニング条件は、大気下で30min間紫外線を照射し、真空下では10min間紫外線を照射することで洗浄が可能となった。（大気下と真空との違いは製品のサイズであり、φ100mmまでは処理槽内に納まり、真空引きが可能である）下表は大気下であるが、紫外線照射を30minおこなった基板に、一定の高さから一定量の水滴を垂らし、水滴の広がり量（径）を測定した。結果、クリーニング前に比べ濡れ性が向上していた。

項目	ブランク品	クリーニング後
水滴の径 (mm)	3.8mm	4.0mm

【基板（ニッケル電鍍）表面の紫外線洗浄効果】

2-4-2-3 多層膜の検討

撥水性の評価結果では、離型膜が1層より2層の方が、若干離型性は向上している。但し、離型膜が2層以上になってもそれほど変化がみられなかった。

項目	1層品	2層品	3層品
水滴の径 (mm)	3.3mm	3.0mm	3.0mm

【SAM膜の層数と撥水性の関係】

2-4-2-4 層間剥離の検討結果

2-4-2-3から離型膜を2層付けた方が、1層付けたものより離型性が向上した。ただ、未処理にて2層付けた場合、層間剥離を起こし易く、密着性の改善を図った。

【多層膜に紫外線照射した際の撥水性の変化】

No.	試料名	水滴径
1	ブランク	3.8 mm
2	SAM膜 (1層品)	3.1 mm
3	SAM膜 (連続2層品)	2.8 mm
4	2の処理後、紫外線照射10min実施	2.8 mm
5	2の処理後、紫外線照射20min実施	2.5 mm
6	2の処理後、紫外線照射30min実施	3.1 mm

結果、大気下で紫外線照射を30minおこなうことで、最外層が剥離していると考えられる。従って、層間の密着性を維持するためには30min以下の紫外線照射が望ましく、多層膜の密着性をよくするのに、20minがベストな紫外線照射時間であった。

2-4-2-5 SAM膜の耐久性評価結果

SAM膜を2層付けた後、インプリントで耐久性の評価をおこなった。評価は1ロール分成形後、離型膜を一旦除去し、再度2層離型膜を付け、インプリントを1ロール分おこない1回目と2回目のニッケル電鍍モールドとフィルムモールドの表面状態を確認・比較をおこなった。(なお、インプリント1ロール=282枚の成形が可能である)

2-4-2-5-1 1回目のインプリント評価

樹脂レプリカマスターから製作していただいたNi電鍍モールド(疎水膜2層)の耐久性を評価しました。

モールド: Ni電鍍(疎水膜 2層)

日東光学様製作品 ナノパターン

離型処理: 日東光学様

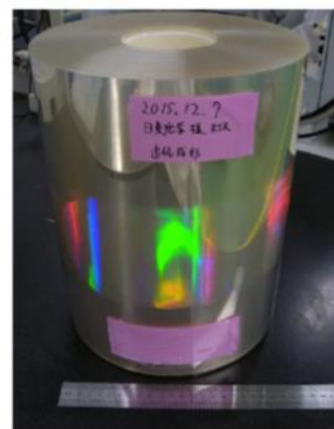
UV硬化樹脂: レプリカ用UV硬化性樹脂(NIF13g99)

基材: PET(ルミラー-U34, t188μm, w300mm)

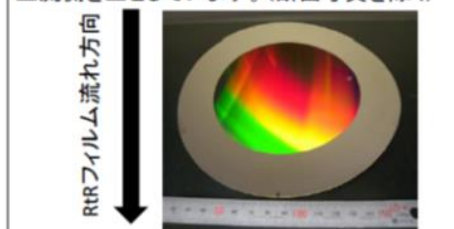
実験手順

1. 使用前のNi電鍍の外観観察、光学顕微鏡観察、欠陥数測定をしました。
2. Ni電鍍からRtRインプリントでフィルムロール1本分(282回)フィルムモールドを作製しました。
3. 使用後のNi電鍍の外観観察、光学顕微鏡観察、欠陥数測定をしました。
4. 2で作製したフィルムモールドから数枚抜き出して評価しました。

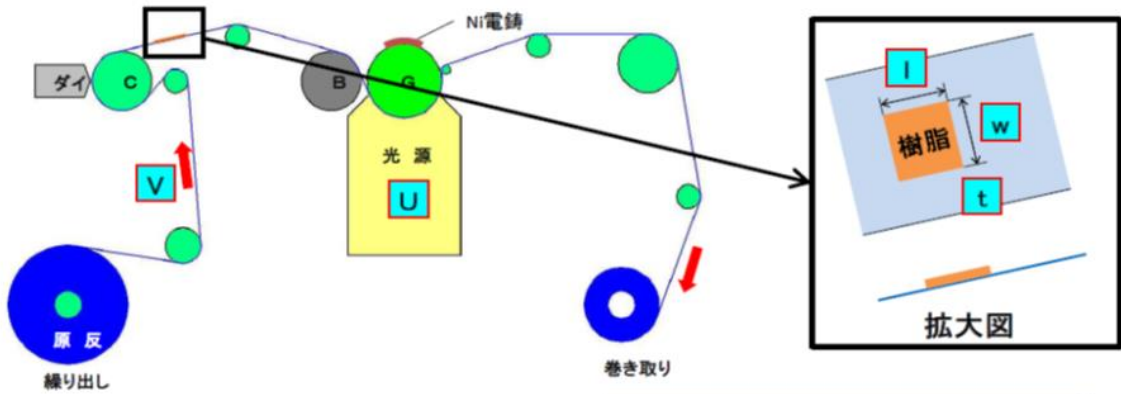
※フィルムモールドの評価は、フィルムモールド自体の観察と、フィルムモールドを型としたレジストのインプリントテストをしました。



本資料のサンプル写真は、全てフィルム流れの上流側を上としています。(断面写真を除く)



○インプリント条件

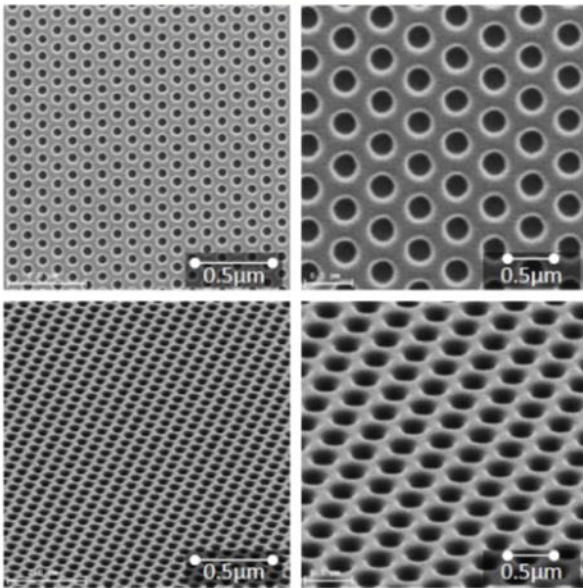


RtR転写パラメータ		
フィルム送り速度	V	1m/min
露光量	U	2200mJ/cm ²
樹脂塗工幅	w	85mm
樹脂塗工長さ※	l	35mm
樹脂塗工厚さ※	t	16.7μm

※転写時に樹脂が押し広げられるため、フィルムモールドとは寸法が異なります

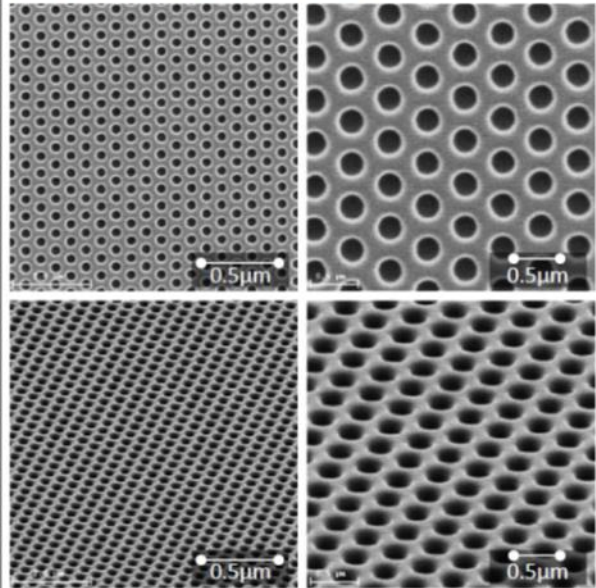
○フィルムモールドのインプリント形状

11 枚目のフィルムモールド



Φ236nm ピッチ436nm (5点測定平均値)

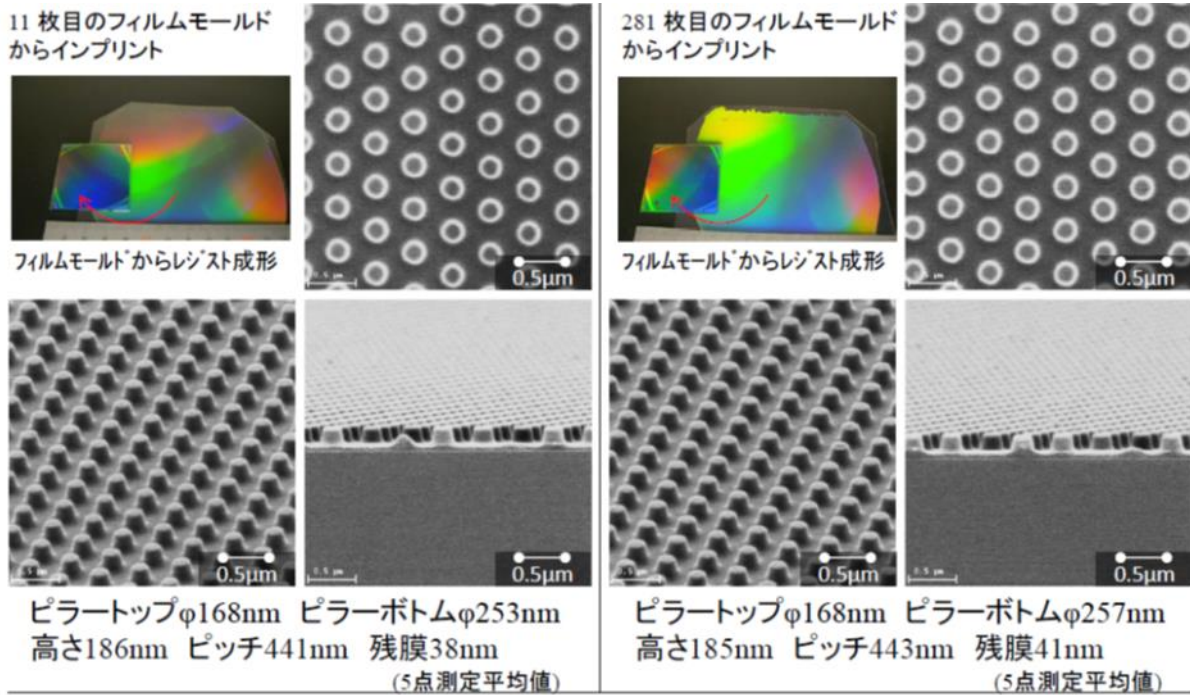
281 枚目のフィルムモールド



Φ236nm ピッチ436nm (5点測定平均値)

フィルムモールドのパターン形状に変化は見られません。
寸法測定値は観察誤差範囲内です。(測定モニタ上で2ドット以内)

○フィルムモールドからのレジストインプリント



フィルムモールドの観察と同様、レジストのパターン形状に変化は見られません。
寸法測定値は観察誤差範囲内です。(測定モニタ上で2ドット以内)

○纏め

テスト内容

疎水膜2層のNi電鍍の耐久性テストを実施しました。
(テスト内容: RtRインプリントでUV硬化樹脂を計282回成形)

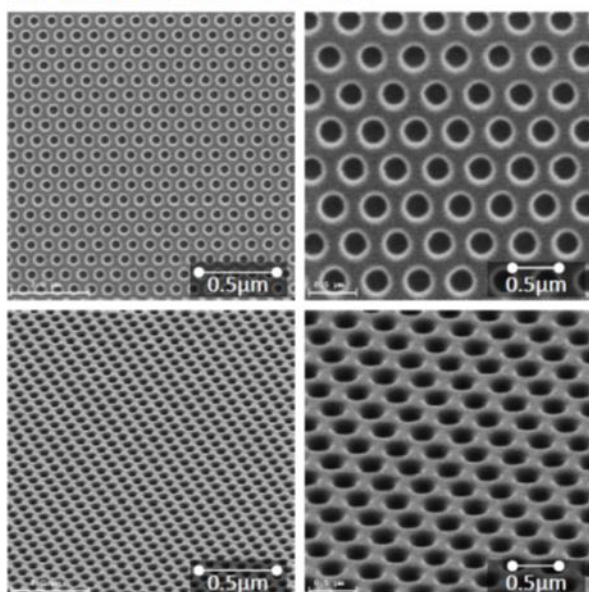
欠陥詳細

- ・使用前の時点で、欠陥が極めて多いです。
- ・樹脂の塗り初め部分に樹脂付着跡が着いています。
酸素阻害性を持つUV硬化樹脂では避けられません。
- ・中心のφ2インチエリアにおいて、耐久性テストの前後で欠陥数は1%増です。
- ・幾つかの欠陥は、線形状に拡大しました。このため欠陥の占める面積は増えました。
この拡大は、耐久性テストの初期に発生しました。
- ・パターン形状に変化は見られませんでした。(寸法差は測定誤差範囲内です。)

		使用前Ni電鍍/ 初期フィルムモールド	使用后Ni電鍍/ 末期フィルムモールド
Ni電鍍の中央φ2inch内の欠陥数		5647	5688
フィルムモールド パターン寸法[nm]	直径	φ236	φ236
	ピッチ	436	436
インプリントサンプル パターン寸法[nm]	ピラートップ	φ168	φ168
	ピラーボトム	φ253	φ257
	高さ	186	185
	ピッチ	441	443

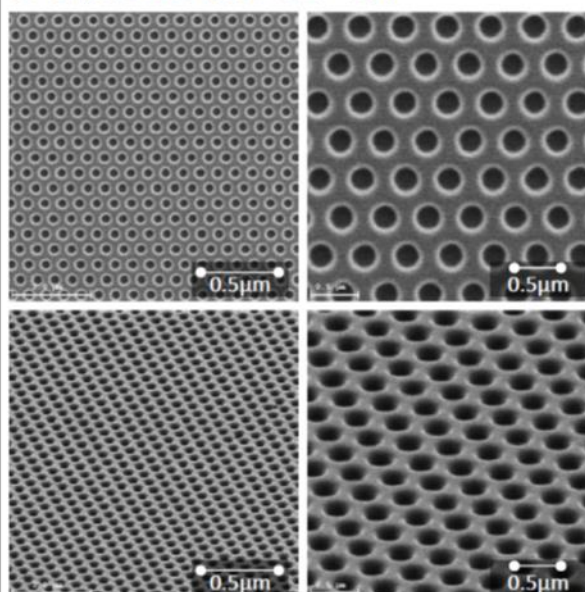
○フィルムモールドのパターン形状

10枚目のフィルムモールド



Φ231nm ピッチ439nm (5点測定平均値)

274枚目のフィルムモールド



Φ239nm ピッチ447nm (5点測定平均値)

フィルムモールドのパターン形状に変化は見られません。

寸法測定値の差は観察誤差範囲内です。(測定モニタ上で2ドット=11nm以内)

○纏め

テスト内容

- ・疎水膜2層のNi電鍍の耐久性テストを実施しました。
(テスト内容: RtRインプリントでUV硬化樹脂を計275回成形)

欠陥詳細

- ・前回と同様に、使用前の時点で、欠陥が極めて多いです。
- ・前回と同様に、樹脂の塗り初め部分に樹脂付着跡が着いています。
- ・前回と同様に、パターン形状に変化は見られませんでした。(寸法差は測定誤差範囲内です。)
- ・前回と異なり、中心のφ2インチエリアにおいて耐久性テストの前後で欠陥数は10%減です。

結論

2回の耐久性試験を通して、Ni電鍍中央φ2inch内において欠陥増加は見られなかった。

		前回結果		今回結果	
		使用前Ni電鍍 初期フィルム モールド	使用后Ni電鍍 末期フィルム モールド	使用前Ni電鍍 初期フィルム モールド	使用后Ni電鍍 末期フィルム モールド
Ni電鍍の中央φ2inch内の欠陥数		5647	5688	5439	4955
フィルムモールド パターン寸法[nm]	直径	φ236	φ236	φ231	φ239
	ピッチ	436	436	439	447
インプリントサンプル パターン寸法[nm]	ピラートップ	φ168	φ168	φ167	φ170
	ピラーボトム	φ253	φ257	φ256	φ260
	高さ	186	185	181	175
	ピッチ	441	443	447	449

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果

3-1-1 マスター（絶縁体）の表面改質

3-1-1-1 フォトニッククリスタルの最適形状

- ・ピラー径： $\phi 50 \text{ nm}$
- ・高さ： 75 nm
- ・ピッチ： 56.25 nm

であり、シミュレーションでは、16%の効率アップが見込まれる。

3-1-1-2 絶縁体の表面改質技術

ラジカル水を使用した絶縁体の表面改質が可能となった。ラジカル水での処理時間は15minがベスト条件であった。

3-2-1 導電膜形成

3-2-1-1 導電膜形成技術

無電解ニッケルリンめっきで導電膜の形成が可能となった。これには、前処理溶液の濃度・適切な錯化剤を用いることでフォトニッククリスタル底面からの析出を可能にした。そして、 $\phi 250 \text{ mm}$ 全体に短時間で析出が可能となった。また、このめっきをおこなうことで、裏面に発生していたザラが減少した。

3-2-1-2 工程改善

無電解ニッケルリンめっきの前処理工程で、マスターの表面洗浄と触媒の付与をおこなった。触媒の付与工程では、スズ・パラジウムの濃度を調整することにより、フォトニッククリスタル全体に触媒を付着させることができた。また、温度によるマスターの膨張を防止するため、処理温度を概ね均一とした。

3-1-3 電鍍めっき

3-1-3-1 膜厚の均一化

$\phi 170 \text{ mm}$ まで膜厚を $\pm 0.01 \text{ mm}$ 以内とすることが可能となった。

3-1-3-2 品質改善

- ・電鍍めっきの反り量を引っ張り側に 0.2 mm 以内にする事が可能となった。
- ・マスターの固定方法を改善することで、うねりを減らすことができた。
- ・電鍍カット時のカエリを改善することができた。(平面性を維持することができた)

3-1-3-3 工程管理方法

・めっき前に比重を測定し、基準値と比較する。もし、基準値と異なった場合は、薬品を添加して修正をおこなう。

・ハルセル試験をおこない、めっき液状態の確認（建浴時と比較し、めっき液の状態を把握）建浴時との差が大きい場合は、薬品を適量補給して建浴時の状態に近づける。

・添加剤の $\phi 80 \text{ mm}$ と $\phi 125 \text{ mm}$ のリングを使って液膜の状態を確認することで、添加剤の量が適量であることを管理していく。

3-1-4 離型性を向上させるコーティング


3-1-4-1 インプリントで耐久性がある離型膜の検討

離型剤の濃度を高く、試料を装置の上面に置くことで、PVD法において高い撥水性を得ることができた。

3-1-4-2 SAM膜の評価結果

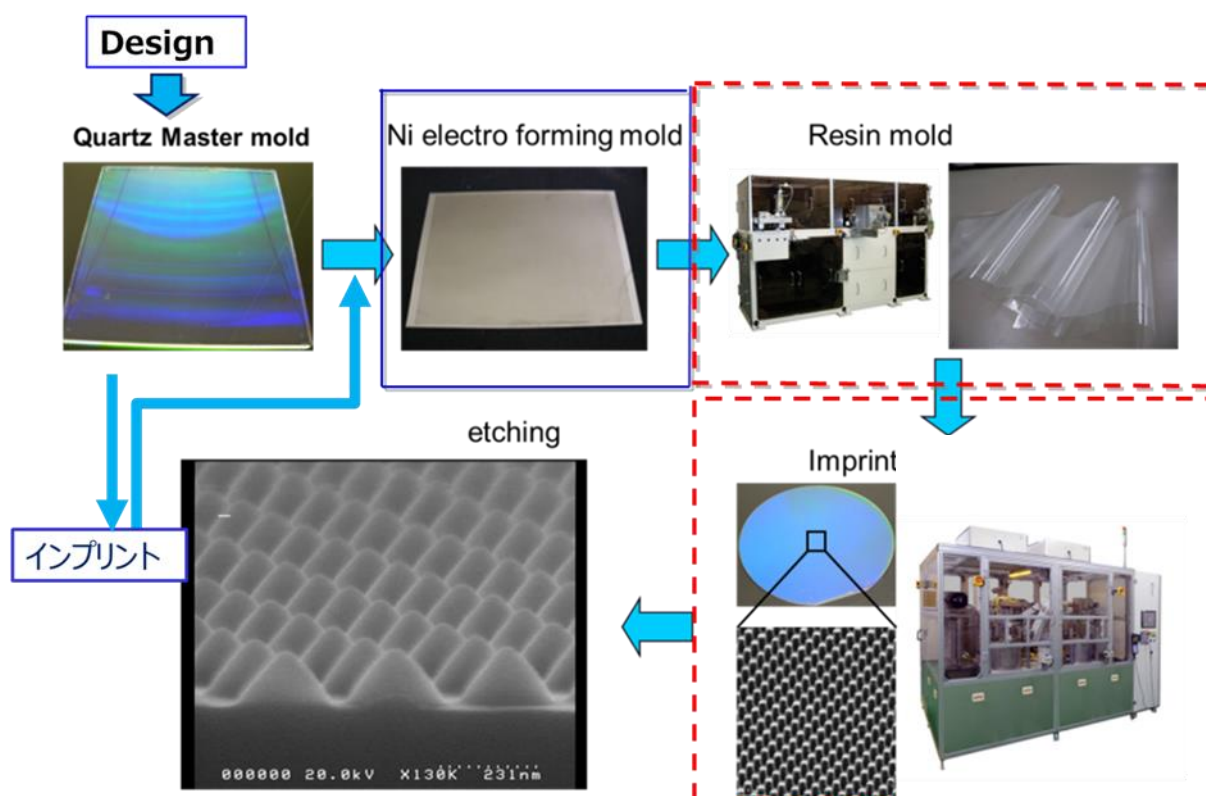
- ・SAM膜は簡単に剥離し、再度成膜することで初期の離型性と同等になった。
- ・SAM膜は1層より、2層の方が離型性は向上した。
- ・基板との密着性、層間の密着性は紫外線照射により確保できた。
- ・SAM膜で1ロール分（282枚）、問題なくインプリントできた。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

LEDの効率アップを図る微細構造をサファイア上に形成するには、自社でさらに装置を購入することと、インプリントモールド作製以降2工程（PDMSの作製とサファイア上へのインプリント）の技術確立が必要であり、サポイン事業終了後も年単位で継続検討が必要となる。（下図  部参照）

しかしながら、これまで培ってきた技術の派生で、新しいものを作り出していくことも可能と考える。例えば電鍍技術を使った微細転写はインプリント用金型ばかりでなく、射出成形用の金型にも使用可能である。具体的には、マイクロレンズアレイ・バイオチップ・導光板をプラスチックで作製する金型として使用できる。また、離型膜も、射出成形用金型の離型性向上のための処理として有用である。

これらを事業化するに当たり、コスト・品質を中心に再度見直しをおこない、他と差別化して事業化を目指していく。



最後に事業管理団体としてご尽力頂いた長野県テクノ財団様及びアドバイザーの皆様方に感謝申し上げます。さらに、研究に携わってきた研究員諸氏の努力に感謝申し上げます。