

# 大面積樹脂サブ波長無反射構造の開発

栗原 一 真

## Development of Sub-Wavelength Anti-Reflection Structure in Wide-Area

Kazuma KURIHARA

We have developed a wide-area nano-structure fabrication technology for sub-wavelength optical elements. Using a thermal lithography technique and an optical disc nano-fabrication system, the wide-area nano-structure was allowed in a process characteristic with a high-speed and a wide-area. In addition, the super-hydrophilic optical film was demonstrated by wide-area nano-structure, and the film shows the high optical transferability. Furthermore, for the developments of an anti-reflection optical lens by nano-structure, the nano-structure fabrication method was demonstrated using the metallic nano-particles. With these techniques, sub-wavelength optical device enables to produce at low-cost.

**Key words:** nano-structure, wide-area, anti-reflection structure, moth-eye, injection molding, nano-imprint

光の波長以下のサイズの微細構造物では、光と微細構造の相互作用で特有の現象が発生する。この特有の現象を利用することで、さまざまな機能をもつ光学素子が実現できる。たとえば、透明基板の表面に光の波長より細かな構造を人工的に作り込むことで、基板表面の屈折率分布を自由に設定することが可能になり、反射防止機能や四分の一波長板、偏光分離素子、波長選択フィルターなどが実現できる<sup>1-3)</sup>。このような機能が得られるのは、光は構造体を認識することができず、構造体の空間占有率による平均的な屈折率として認識するためである。このように波長以下の構造体を用いた光学素子の研究は古くから行われているが、近年、ナノインプリントなどの微細凹凸の成形技術の発展により、カメラのレンズ、ディスプレイ、太陽電池など、さまざまな光学デバイスへの産業応用が活発に検討されている<sup>4)</sup>。

これらの光学デバイスを実現するためには、金型表面に極微細パターンのナノ構造物を精密に作製する必要がある。この金型表面への微細パターンの描画には、一般に電子線リソグラフィー法や二光束干渉露光法などが使われている<sup>5,6)</sup>。電子線リソグラフィー法は、10 nm程度の超微細パターンを精密に描画できる利点があるが、高速な装置で

も描画速度が0.2 m/s程度ときわめて遅い。そのため、大面積の描画を必要とするデバイスの金型等に適用する場合には作製コストが膨大になり、産業には実用的でないことが課題である。一方、二光束干渉露光法は、一括して大面積に微細な単一周期パターンが描画できる利点があるが、局所的なパターン制御が難しく、曲面の金型になると露光が難しくなる等が課題となっている。そのため、産業展開するには、これらの課題を解決できるナノ構造体作製技術が要求されている。

われわれは、微細なナノ構造をもつ金型を作製するために、光ディスク装置を応用したレーザー熱リソグラフィー法を用いて100 nmの微細構造の任意パターンを金型表面に高速に作製できる金型作製技術を開発し、大面積のサブ波長無反射構造の開発を行っている<sup>7,8)</sup>。また、この大面積の無反射構造は、構造体により濡れ性を制御することが可能になり、長期濡れ性を維持できる無反射親水フィルムが実現できる<sup>9)</sup>。本稿では、サブ波長無反射構造と、この無反射構造から実現できる親水フィルムについて解説する。また、サブ波長無反射構造は、レンズなどの曲面成型品への応用展開が特に期待されている。応用展開にあたっては、曲面金型の表面に反射防止機能を付与するためのナ

(独)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 (〒305-8562 つくば市並木1-2-1) E-mail: k.kurihara@aist.go.jp

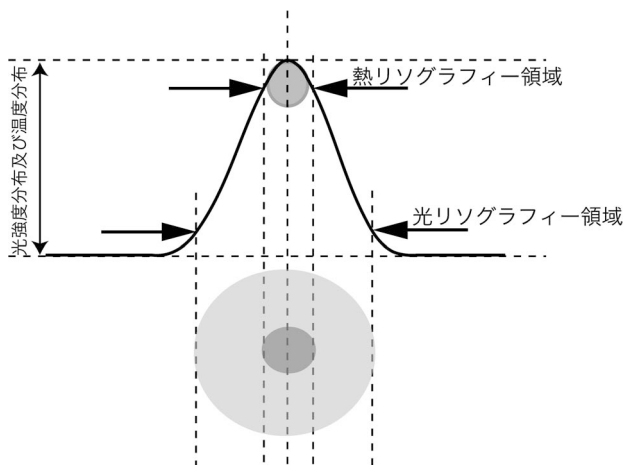


図1 レーザー熱リソグラフィー法の概念図。

ノ構造体の作製が要求されており、製造コスト面からは安価で容易な作製方法が求められている。われわれは、自己組織化した金属微粒子を用いて、複雑な形状をもつレンズ曲面にもサブ波長無反射構造を作製できる金型作製技術と成形技術を開発したので、これらの技術についても解説する。

### 1. レーザー熱リソグラフィー法による大面積ナノ構造体金型とナノ構造による親水フィルム

レーザー熱リソグラフィー法は、高速描画を実現する可視光レーザーリソグラフィー法と高解像度化を実現する熱非線形材料を組み合わせたリソグラフィー法である。本手法を金型作製に適用すれば、大面積の金型表面に、任意のナノ構造物を短時間かつ低コストで作製することができる。

図1にレーザー熱リソグラフィー法の模式図を示す。レーザー熱リソグラフィー法は、レーザー光の集光スポット内に生じた温度分布を利用する方法である。光を物体に照射した場合、その物体が光を吸収すると、光のエネルギーは熱に変換される。レンズによって集光された光強度分布はガウス分布となるため、物体が光を吸収した発熱で生じる温度分布も同様となる。したがって、高温で急激に変化する熱非線形材料をレジスト層に用いると、光の集光スポット径以下の微細な描画が可能になる。われわれは、熱リソグラフィー材料として酸化白金の急激な昇華反応を用いて、集光スポット以下の100ナノメートルサイズのナノリソグラフィーを実現している<sup>8)</sup>。加工は、光ディスク技術を応用したナノ加工装置で行い、加工対象を6 m/s (2600~3600 rpm) で高速回転させながら、30 MHzのレーザーパルスを照射して行った。このとき、集光光学系に用いている対物レンズの開口数は0.85であり、光源の波長は405 nmの半導体レーザーを用いた。図2に、熱リソグラ

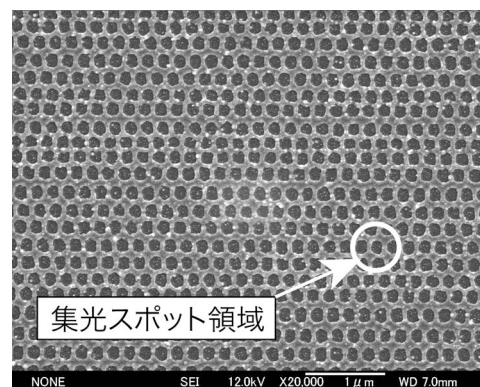


図2 100 nm ナノドットのSEM像。

フィー法を用いてナノ構造物を加工した例を示す。図2に示す加工例は、およそ100 nmのナノドットを200 nmのピッチで作製した結果である。フォトリソグラフィーを用いた手法の場合には、光の集光サイズが描画限界であるが、酸化白金の熱非線形材料を用いた熱リソグラフィー法を用いることにより、光ビームスポット(476 nm)の4分の1以下の100 nmのドットパターンが作製できる。現在では、さまざまな研究グループから熱リソグラフィー用材料の開発がなされており、光学スポットの10分の1以下の40 nmの加工が実現されている<sup>9)</sup>。

フォトリソグラフィーを用いた場合は光の集光スポット程度が描画限界であるため、可視域の波長以下の周期構造をもつサブ波長無反射構造は作製することはできないが、レーザーから発生した熱を利用する熱リソグラフィーを用いることでレーザー描画の高速描画特性が維持できることから、可視域の波長以下の周期をもつ大面積のサブ波長無反射構造が実現できる。

さらに、構造体によって、無反射機能だけでなく、濡れ性の制御も可能にすることができる。一般にプラスチックフィルムは表面エネルギーが低いため、水滴をはじく撥水の傾向を示すが、構造体の付与により、水滴が発生しない親水の傾向を示すフィルムが実現できる。図3に、フィルム表面のナノ構造体の周期を変化させたときの濡れ性を示す。フィルムは円周上にナノ構造体が配置されたパターンが形成されており、接線方向と半径方向のナノ構造体の周期は250 nmから1.5 μmに変化させて評価を行った。ナノ構造付きフィルムの作製は、金型表面にUV硬化樹脂(東洋合成社製PAK-02)の塗布を行った後に、PETフィルムを貼り付けて、UVインプリント法を用いて行った。濡れ性の評価は、基板におよそ30 mgの水をかけた後に、基板を垂直移動し、40 mm<sup>2</sup>あたりの水膜の残存率を測定した。基板を垂直移動しているのは、表層に付着した余分な液滴

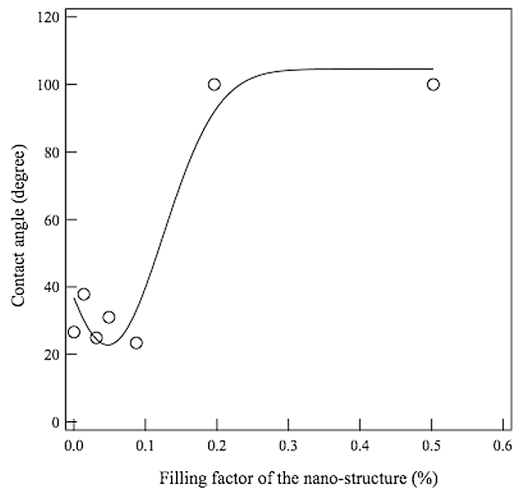


図3 フィルム表面のナノ構造体の周期を変化させたときの濡れ面積率。

を除去するためである。ナノ構造体の空間占有率 $f$ は、式(1)に示すナノ構造体の面積と、ナノ構造体以外の面積で定義した。

$$f = \pi r^2 / p^2 \quad (1)$$

平面基板の場合、水滴の濡れ面積率はおよそ26%の結果であった。プラスチック基板は撥水の傾向が強いため、良好な濡れ性は得られないことがわかる。一方、ナノ構造体の空間占有率が0.1%以下の濡れ面積比率は、ナノ構造がフィルム表面に形成されているが、密度が低いため平面基板とほとんど変化がない結果であることがわかった。しかしながら、空間占有率が0.2%以上(ナノ構造体の周期が400 nm以下)になると急激に濡れ性が変化し、100%の濡れ面積比率の水膜が形成できることが判明した。これは、大量の液滴がナノ構造体の表面に付着したときに、自重により液滴がナノ構造体の内部に侵入し、ナノ構造体にトラップされていた空気が外部へ放出され、ナノ構造体の空間占有率の増加に伴って、表面自由エネルギーも増大するWenzelモデルに変化したためと考えられる<sup>10)</sup>。また、波長以下の間隔に制御されたナノ構造体をフィルム表面に形成した場合には、反射防止機能付与による高光透過率の実現と同時に、撥水のプラスチックフィルムを親水に変化させることが可能になる。図4に、PETフィルムを窓ガラスに貼り付けた後に、窓ガラスを垂直に立ててシャワーをかけたときの結果を示す。左側はナノ構造付きの金型パターンをインプリントしたフィルムであり、右側は平面金型でインプリントしたフィルムである。平板フィルムではプラスチック基板の撥水の特性が表れ、液滴は水滴になっていることがわかる。また、水滴の散乱により、背景が見づらい状態になっている。一方、ナノ構造体は濡れ制



図4 大面積ナノ構造体による親水フィルム。

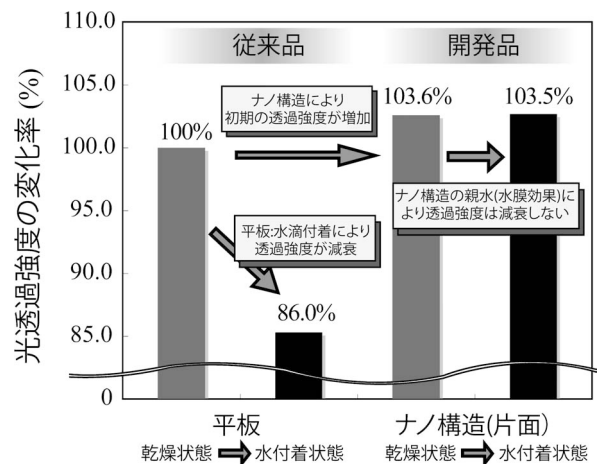


図5 ナノ構造体による透過率強度変化。

御が行われており、水膜が形成されていることが確認できる。また、水膜の形成により背景も明瞭に見ることができ。このように、金型の大量化とナノ構造体転写技術を組み合わせると、撥水性のプラスチック基板を転写プロセスだけで親水性に変えることが可能になる。図5に、図4で示したフィルムの光学特性を示す。ナノ構造体による親水効果により水滴の発生を防ぐことができるだけでなく、ナノ構造体の反射防止効果により片面4%の反射光が低減され、光透過性を向上させることが可能になる。そのため、このフィルムを太陽光電池パネル等に適用した場合には、雨天時でも高光透過性を保つことができ、発電効率の向上などが期待できる。

上述のように、ナノ構造による光学素子開発の中で、無反射機能は大いに注目されている。これは、現在さまざまな光学素子に用いられている無反射技術は光学多層膜を用いたものであり、性能はよいが、成型品ごとに成膜が必要になり、成型品の成膜コストは1回の成膜あたりの成型品数によって決定されるため、特に大面積の成型品に反射防

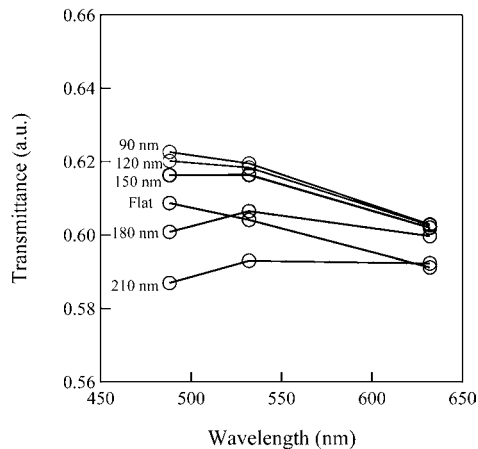
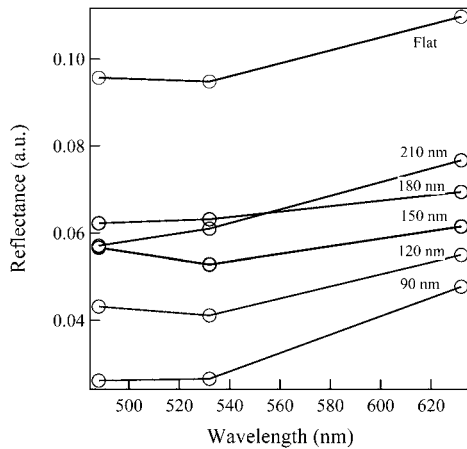


図6 粒子直径によるナノ構造体の光学特性. (a) 粒子直径による反射率, (b) 粒子直径による透過率.

止コートを実施する場合コストが飛躍的に高くなってしまふことや、プラスチック成型品に多層膜を成膜するときの発熱により、成型品の破損が問題となっているためである。そのため、大面積でかつ低コスト化が要求される産業分野などにおいては、これらの製造コストを抑えることができる技術である熱リソグラフィー法は、ナノ構造体の金型作製技術として有効な手法であると考えられている。

このように、安価・高速・大面積のナノ構造を有する大面積の金型の作製法としては、レーザー熱リソグラフィー法などを用いることも可能であるが、曲面レンズ表面にサブ波長無反射構造を付与する場合の金型に対しては、レンズ等の自由曲面表面に容易にナノ構造体を形成することができる自己形成技術を用いたほうが有用である。われわれは、レンズ表面にサブ波長無反射構造を付与するために、金属ナノ粒子を用いた反射防止ナノ構造体形成技術開発も行っているため、以下に紹介する。

## 2. 金属微粒子による金型作製

金属粒子をサブ波長無反射構造作製のマスクとして用いるための最適な粒子直径について計算した結果を、図6に示す。計算は時間領域有限差分法 (FDTD 法) を用いて行った。粒子直径を変化させナノ構造体を形成したときの、反射率の相対変化を図6 (a) に、透過率の相対変化を図6 (b) に示す。図6 (a) のナノ粒子による反射防止特性から、平面に比べ、ナノ粒子直径が小さくなるほど反射低減効果が得られることがわかる。一方、図6 (b) に示す粒子直径による透過率をみると、粒子直径が大きい場合には、平面基板よりも透過が減少していることがわかる。これは、大きい粒子直径を用いてナノ構造体を形成した場合、一回折光や散乱の影響により、平面基板に比べて光の透

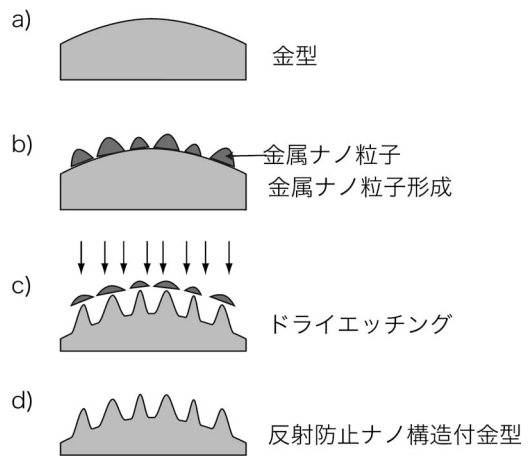


図7 金属微粒子による反射防止ナノ構造金型の作製プロセス.

過率が減少してしまうためである。これらの計算結果から、粒子直径の小さいナノ粒子を用いてナノ構造体を形成するほうがよいことがわかる。しかしながら、実際の成型工程ではナノ粒子直径が小さすぎると成型時の充填不良や離型不良の問題が発生することから、できる限り粒子直径が大きいほうがよい。計算結果から、粒子直径は150 nm以下であれば、ナノ粒子を用いた場合でも反射防止機能が得られることがわかる。

図7に、金属微粒子を用いて反射防止機能付きのレンズ成型品を作製するための金型作製プロセスを示す。最初に金型表面に金属ナノ微粒子を形成し、次に反応性イオンエッチング装置を用いて金型表面をエッチングする (図7 (b))。ここで、金属微粒子はナノ構造をエッチングするためのマスクとしての役割をする。そのため、金属微粒子が保護層となり、金型材料にナノ構造物を転写することが可能である。また、金型表面にナノ構造を作製する過程で



図8 反射防止ナノ構造付き金型を用いて射出成型した成型品。

金属微粒子は除去されるため、最終的には図7 (d) に示すナノ構造付きの金型が作製できる。最後に反射防止ナノ構造が金型表面に形成された金型を用いて射出成型することにより、成型プロセスのみで反射防止機能を有するレンズ等の成型品が作製可能になる。また、金属微粒子は真空プロセスで形成していることから、凹凸どちらの曲面にでもナノ構造物の作製が可能であり、曲率半径が変化しても同様のプロセス条件でレンズ金型表面にサブ波長無反射構造が付与できる。本金型を用いて作製した射出成型品を図8に示す。左側はサブ波長無反射構造が付与されたコア金型を用いて射出成型したものであり、右側は一般的なコア金型を用いたものである。両方の成型品を比べると、従来品(図8右側)は蛍光灯の明かりが強く反射して白く見えているが、反射防止微細構造を設けた射出成型品(図8左側)は光の反射が抑えられていることが確認できる。本開発技術は金属微粒子を真空プロセスのみで形成しているために、金型形状や面積に依存せず、容易に大面積の反射防止成型品の作製ができる。図9に成型した光学レンズの光学特性の測定例を示す。成型は同一金型で10,000回行い、100ショットごとに光学特性を測定した。樹脂は住友化学製のスミベックスMH-Rを用いた。通常のコア金型を用いて成型を行った場合、反射率は片面4%になるが、ナノ構造体により、反射率は0.5%以下までに低減できていることがわかる。図10に成型10,000ショットによる最低反射率の変動(a)と最低反射率の波長変動(b)を示す。最低反射率の変動は $0.38 \pm 0.04\%$ であり、最低反射率の波長変動は $523 \pm 13 \text{ nm}$ であった。この成型ごとによる微小変動は射出成型機のばらつきに起因し、射出成型機の性能向上により、反射率変動のない成型品の実現が期待できる。

これらのことから、本開発技術である金属ナノ微粒子を用いたナノ構造作製方法は、金型に直接真空プロセスのみで反射防止ナノ構造を作製でき、射出成型することができた。また、成型品も必要な光学特性と連続成型できるこ

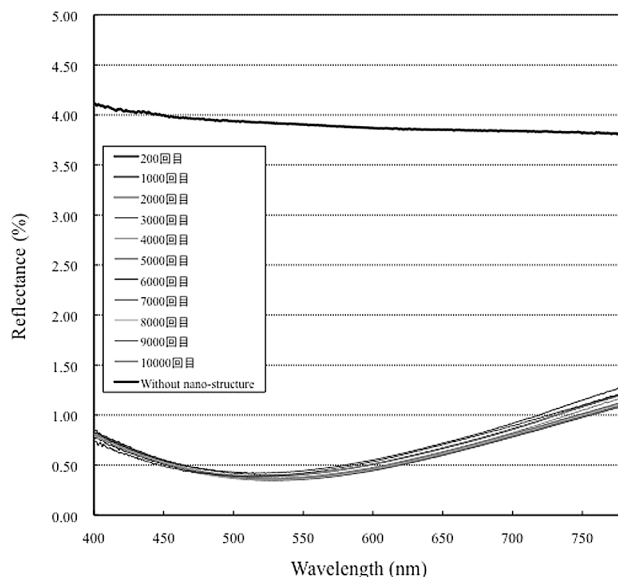


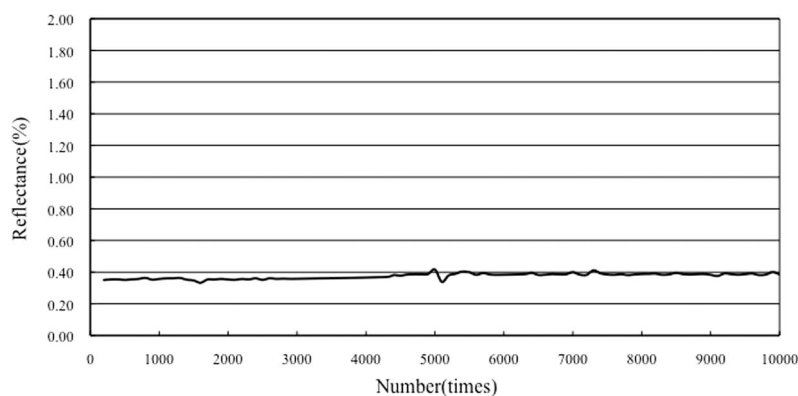
図9 成型品の代表的な光学特性。

とを示した。その結果、従来のプロセスで必須であった反射防止多層膜コートの製造プロセスが除去できるばかりでなく、射出成型のみで同様の光学レンズが実現できることから、よりいっそうの低価格化と高機能化の実現が期待できる。

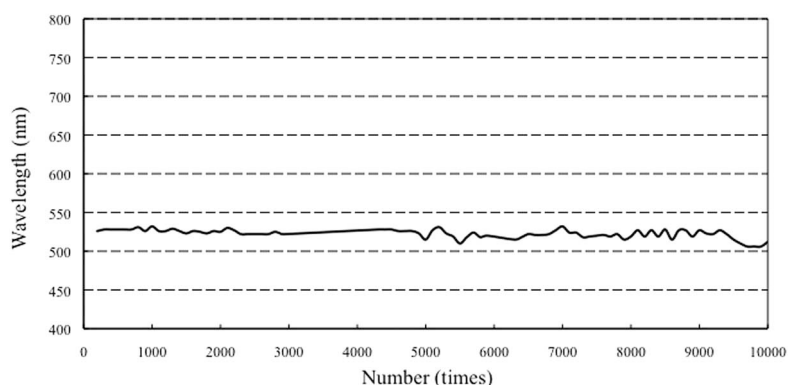
このように金型表面にナノ構造体を作製することにより、反射防止機能をもつレンズや液晶パネル、自動車のメーターパネル等を低コストに大量生産することが可能になり、ディスプレイやデジタルカメラなどのレンズ等、さらに自動車産業にも光反射防止機能をもつ成型品を成型プロセスのみで安価に付加することが実現できる。

大面積のサブ波長無反射構造を作製するための金型作製法について紹介した。大面積で高精度のサブ波長光学素子を作製する場合は、熱リソグラフィー法を用いることにより、サブ波長無反射構造だけでなく、親水機能を付与したサブ波長無反射光学素子が実現可能なことを示した。一方、金属微粒子を用いたナノ構造物は、さまざまな形状の金型表面に自己形成されたナノ構造物を作製できることを示した。また、波長以下の間隔で制御された金属ナノ粒子を用いることにより、反射防止機能を有するレンズなどの成型品が実現でき、大量生産のための金型耐久性があることを示した。ナノ構造体を用いた光学素子技術は、大面積のナノ構造成型品を低コストで作製でき、さらに従来技術では得ることのできない新機能の付与が可能なることから、今後いっそう、産業分野への応用へ広がっていくことを期待したい。

末筆であるが、レーザー熱リソグラフィー法による大面



(a)



(b)

図10 連続成型を行ったときの反射防止ナノ構造付成型品の光学特性, (a) 成型回数による最低反射率変動, (b) 成型回数による最低反射率の波長変動。

積ナノ加工装置開発はパルステック工業(株)と共同開発したものである。また、金属ナノ粒子を用いた反射防止ナノ構造成型については伊藤光学工業(株)、東海精密工業(株)、住友化学(株)と共同開発したものである。大面積ナノ構造体による親水フィルムは(株)ハウステックと共同開発を行った。これら大面積ナノ構造体を用いた光学デバイス開発に関して、関係者の皆様に感謝と敬意を示したい。

## 文 献

- 1) W. Yu, T. Konishi, T. Hamamoto, H. Toyota, T. Yotsuya and Y. Ichioka: "Polarization-multiplexed diffractive optical elements fabricated by subwavelength structures," *Appl. Opt.*, **41** (2002) 96-100.
- 2) A. G. Lopez and H. G. Craighead: "Wave-plate polarizing beam splitter based on a form-birefringent multilayer grating," *Opt. Lett.*, **23** (1998) 1627-1629.
- 3) P. C. Deguzman and G. P. Nordin: "Stacked subwavelength gratings as circular polarization filters," *Appl. Opt.*, **40** (2001) 5731-5737.
- 4) 菊田久雄, 岩田耕一: "波長より細かな格子構造による光制

御", *光学*, **27** (1998) 12-17.

- 5) Y. Toma, M. Hatakeyama, K. Ichiki, H. Huang, K. Yamauchi, K. Watanabe and T. Kato: "Fast atom beam etching of glass materials with contact and non-contact masks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 7655-7659.
- 6) K. Hadobás, S. Kirsch, A. Carl, M. Acet and E. F. Wassermann: "Reflection properties of nanostructure-arrayed silicon surfaces," *Nanotechnology*, **11** (2000) 161-164.
- 7) K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Nakano and J. Tominaga: "High-speed optical nanofabrication by platinum oxide nano-explosion," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8** (2006) S139.
- 8) K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Shima, T. Nakano, M. Kuwahara and J. Tominaga: "High-speed fabrication of super-resolution near-field structure read-only memory master disc using PtO<sub>x</sub> thermal decomposition lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 1379-1382.
- 9) Y. Usami, T. Watanabe, Y. Kanazawa, K. Taga, H. Kawai and K. Ichikawa: "405 nm laser thermal lithography of 40 nm pattern using super resolution organic resist material," *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 126502.
- 10) K. Kurihara, Y. Suzuki, K. Suto, N. Shiba, T. Nakano and J. Tominaga: "Wettability control using large-area nanostructured film," *Microelectronic Eng.*, **87** (2010) 1424-1427.

(2010年8月24日受理)