熱アシスト射出成形による高アスペクト比ナノ構造の高速転写*

長 藤 圭 介^{*1}, 服 部 俊 太 郎^{*2}
濱 口 哲 也^{*1}, 中 尾 政 之^{*1}Rapid Replication of High-Aspect-Ratio Nanostructures by
Heat-Assisted Injection MoldingKeisuke NAGATO^{*3}, Shuntaro HATTORI,
Tetsuya HAMAGUCHI and Masayuki NAKAO^{*3} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Injection molding intrinsically has advantages of high throughput and flexibility of the replica shapes, as you can see that various industrial components and machine parts made from polymer are produced by using injection molding. However, nanostructures, especially with fine and high-aspect-ratio nanostructured surfaces, are hardly replicated by injection molding, because a solidified skin layer is formed on the polymer surface at the moment the melted polymer contacts the mold surface. In this note, we introduce the heat-assisted injection molding, in which the mold surface is dynamically heated during polymer injection. This process realizes as short cycle times as conventional injection molding and as high replication factors as other thermal nanoimprint technique, in which the polymer plate is pressed by a mold and heated over its glass transition temperature. We show the replication of 800-nm-pitch and 350-nm-depth line-and-spaces. And 90-nm-pitch line-and-space and 180-nm-pitch hole patterns were also successfully replicated within 15 s using this method.

Key Words: High-Aspect-Ratio Nanostructures, Injection Molding

1. は じ め に

ナノ構造を大量生産する方法としてプレス成形を発展させたナノインプリントが注目されている。ナノインプリントは元々、回折限界や装置コストの面で有利であることから従来のフォトリソグラフィの後継プロセスとして期待されるナノインプリントリソグラフィとして提案されたが⁽¹⁾⁽²⁾, バルク樹脂の表面にナノ構造を刻むエンボス加工もナノインプリントと呼ばれてきている。表面にナノ構造を有するバルク樹脂は、光ディスクだけでなく、反射防止構造や回折格子などの光学素子や細胞培養プレートもナノインプリントのアプリケーションとして期待されている⁽³⁾。

ところで射出成形は、多くの工業製品で用いられていることから分かるように、形状の自由度が高いこととスループットが高いという利点がある。樹脂を型を押し付けながら加熱・充填・冷却・離型を行う熱ナノインプリントに対して、冷えた金型に溶融した樹脂を流し込む射出成形では、

充填と冷却を同時に行うため原理的にサイクルタイムを短縮できる。ところが、型材に比べて樹脂のほうが一般に熱伝導率が低いので、樹脂が金型に触れた瞬間にスキン層と呼ばれる固化層が形成され、ナノ構造の成形が困難である。DVDなどの光ディスクでは射出速度向上、圧縮機構などを組み合わせてアスペクト比1/4程度の成形を実現している⁽⁴⁾。

本報では、樹脂射出中に表面を加熱しておく“熱アシスト射出成形”を紹介する⁽⁵⁾。特にアスペクト比1以上の高アスペクト比構造の転写例、反射防止構造の転写例について述べる。

2. 熱アシスト射出成形

図1に熱アシスト射出成形の概要を示す。金型裏面に通電加熱を行うための薄膜ヒータを設置し、樹脂射出時のみ加熱しておく。充填終了と共に薄膜ヒータを切り、あらかじめ冷えていた金型ベースで樹脂を冷却する。ここで注意することは、薄膜ヒータで加熱中に金型ベースに熱を与えるが、冷

* 原稿受付 2010年2月18日。

^{*1} 正員, 東京大学大学院工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。^{*2} 東京大学大学院工学系研究科。

E-mail: nagato@hnl.t.u-tokyo.ac.jp

却時にその熱量も伐熱する必要がある。すなわち、目標温度に達するまでの時間を短縮するほど、必要なエネルギーも少なく、冷却時間も低減することができる。

Fig. 1 Schematic of heat-assisted injection molding

Fig. 2. 800-nm-pitch L/S pattern, SEM images of (a) Ni mold, (b) center and (c) far from the center of the replica obtained without heat assistance, (d) center and (e) far from the center of the replica with heat assistance.

Fig. 3. Photos of replicas without and with heat assistance. Arrows (b-e) indicate the positions shown in Fig. 2.

熱ナノインプリントでは、粘度が急激に下がる温度であるガラス転移点 (T_g) より高い温度に昇温するのが一般的である。よって、熱アシスト射出成形では、金型表面温度を T_g 以上にすることが有効と言える。図2に、成形に用いたピッチ 800 nm、深さ 350 nm のラインアンドスペースの Ni 金型断面とポリスチレン (PS, T_g : 105 °C) の成形結果の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。成形品中心付近 (スプルー直下、すなわち樹脂が射出される部分) を比べたときに、熱アシスト無しでは深さが半分程度しか充填されていないのに対して、熱アシスト有り (金型表面から 100 μ m 下部での最大温度: 120 °C) ではほぼ充填されていることがわかる。成形品の端の部分 (中心から約 10 mm、端から約 5 mm) では明らかな差が見られる。図3はそれらの成形品外観である。熱アシスト無しではスプルー直下で薄く回折光が見られ、その外ではほとんど回折光が見られない。一方、熱アシスト有りでは成形品全面で強い回折光が見られる。また、熱アシスト無しでは型から片開きまでの時間は 10 秒、熱アシスト有りでは金型加熱時間が 3 秒で型開きまでの時間は合計 13 秒であった。冷却時間はほぼ同じであり、薄膜ヒータのパワーを上げれば、サイクルタイムも通常の射出成形と同等にできる。

次に、さらに微細な構造の転写例を図4に示す。この転写ではシクロオレフィンポリマー (COP, T_g : 100 °C) を用いた。金型の概要は⁽⁶⁾を参照していただきたいが、深さは 60 nm である。すなわち、90 nm ピッチのパターンでは樹脂の凸部でアスペクト比 1 である。これも、熱アシスト無しで充填不足が見られるのに対し、熱アシスト有りでは良好な転写結果であった。

Fig. 4. SEM images of fine patterns obtained (a, c) without and (d, e) with heat assistance.

3. 反射防止構造の転写

誘電体多層薄膜に比べて波長選択性や角度依存性が小さい屈折率傾斜ナノ構造が提案され⁽⁷⁾, ナノインプリントでそれを成形する研究が行われている⁽⁸⁾. 反射防止構造はピッチ半波長以下, 深さ波長程度のコーンアレイ形状が有力視されている. 本報ではその反転形状, すなわちホールアレイ形状のNi電鍍型(図5(a))を用いて射出成形を行った. 完全に転写される形状は, 平均ピッチ200 nm, 深さ400 nmのコーンがランダムに並んだ形状である. PSの成形結果を図5(b-d)に示す. 図5(b)は熱アシスト無し(金型表面から100 μm 下の最大温度: 50 $^{\circ}\text{C}$)で, 型の浅い部分しか充填されていないのに対して, 熱アシスト有りでは, 温度が高いほど充填率が上がる.

Fig. 5. AFM images of Ni mold(a), replica surfaces obtained without heat assistance(b), with heat assistance(c,d).

これらの反射防止構造の光学特性を測定した結果を図6に示す. 平滑な表面での反射率が可視光全域で5~6%であったのに対して, 温度45 $^{\circ}\text{C}$, 85 $^{\circ}\text{C}$, 125 $^{\circ}\text{C}$ と金型温度が上がるにつれて, それぞれ4%, 2.5%, 1% (波長550 nmでの比較)と反射率が低減していることがわかる. すなわち転写率が上がっていることを示している.

Fig. 6. Reflectivities of PS flat surface and anti-reflection nanostructures shown in Fig. 5.

4. ま と め

樹脂充填時のみ金型表面を加熱しておく熱アシスト射出成形使用を紹介した. アスペクト比1程度の800 nmラインアンドスペース, 90 nmラインアンドスペース, 反射防止構造であるコーンアレイパターンの成形例を示した. 熱アシストでサイクルタイム13秒を維持しながら, ナノ構造の転写性向上を確認することができた.

謝 辞

800 nmピッチのラインアンドスペースパターンのNi金型のマスターは東京大学大規模集積回路設計教育センター(VDEC)の高速電子線描画装置F5112+FD04 (Advantest Corporation)を用いて加工しました. 90 nmピッチのラインアンドスペースパターンおよび180 nmピッチのドットパターンを有するNi金型は, 富士フイルム(株)記録メディア研究所に提供していただきました.

文 献

- (1) Chou, S. Y., Krauss, P. R., Renstrom, P. J., Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Applied Physics Letters* **67** (1995) 3114.
- (2) Schiff, H., David, C., Gabrecht, M., Heyderman, L. J., Kaiser, W., Koppel, S., Scandella, L., Nanoreplication in polymers using hot embossing and injection molding, *Microelectronic Engineering* **53** (2000) 171.
- (3) Guo, L. J., Recent progress in nanoimprint technology and its applications, *Journal of Physics D* **37** (2004) R123.
- (4) Ohta, T., Inoue, K., Ishida, T., Gotoh, Y., Satoh, I., Thin injection-molded substrate for high density recording phase-change rewritable optical disk, *Japanese Journal of Applied Physics* **32** (1993) 5214.
- (5) Hattori, S., Nagato, K., Hamaguchi, T., Nakao, M., Rapid injection molding of high-aspect-ratio nanostructures, *Microelectronic Engineering* **87** (2010) 1546.
- (6) Ichikawa, K., Usa, T., Nishimaki, K., Usuki, K., Design of Ni mold for discrete track media, *IEEE Transaction on Magnetics* **40** (2008) 3450.
- (7) Wilson, S. J., Hutley, M. C., The optical properties of 'moth eye' anti-reflection surfaces, *Optica Acta* **29** (1982) 993.
- (8) Ting, C. J., Huang, N. C., Tsai, H. Y., Chou, C. P., Fu, C. C., Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/ hot-embossing technology, *Nanotechnology* **19** (2008) 205301.