

ロールツーロール UV ナノインプリントプロセス

瀧 健太郎^{*1}・伊藤 浩志^{*2}

1. はじめに

ロールツーロールナノインプリント (R2RNIL) は、サブミクロンから数十ミクロンの微細構造を連続的に製造できるため、様々な応用が期待されている。R2RNIL は熱可塑性樹脂を加熱モールドに押し付けて形状を転写する熱ナノインプリント方式と、UV 硬化樹脂が塗布された基材をモールドに押し付けて UV 硬化反応により形状を転写する UV 硬化方式に大別することができる。R2RNIL 用の UV 硬化樹脂の粘度は、熱可塑性樹脂の溶融粘度よりも大幅に低いため、微細な構造が刻まれたモールドの中に浸透しやすく、UV 硬化樹脂の R2RNIL は結果として微細な転写に優れている。

R2RNIL の研究は大阪府立大学の平井義彦研究室^{1)~3)}、東京理科大学谷口淳研究室^{4)~6)}などの大学の研究室や民間企業で活発な研究が行われている。筆者の一人は長年にわたり UV 硬化樹脂の硬化過程に関する研究に従事しており、その研究の一環として、筆者の一人が 2013 年から 2016 年にかけて山形大学高分子精密加工研究室（伊藤浩志教授）にて研究させていただいた。本稿ではその研究成果⁷⁾を中心に、UV 硬化樹脂を使用した R2RNIL の論文にはなりにくいノウハウ的な技術的要素を解説させていただくことにする。

2. ロールツーロールナノインプリントの応用範囲

R2RNIL で製造される微細構造を有するフィルムは、微細構造の形状により様々な機能を発現することができる。例えば、撥水撥油効果あるいは蓮の葉（ロータス）効果と呼ばれるもので、微細構造により液滴と基材との間にエアポケットを作ることで接触面積を減らして、液滴が基材に広がること、つまり濡れることを防いでいる（図 1）。この他に、蛾の目のような微細な突起を無数に作ることで、光の反射率を大幅に低下させられることが知られている。

Roll-to-roll UV Nanoimprinting Process

^{*1} Taki, Kentaro
金沢大学 理工学研究 域機械工学系
金沢市角間町（〒920-1192）
taki@se.kanazawa-u.ac.jp

^{*2} Ito, Hiroshi
山形大学 大学院有機材料システム研究科
米沢市城南 4-3-16（〒992-8510）
ihiroshi@yz.yamagata-u.ac.jp
2018.8.10 受理

R2RNIL の応用分野についての解説は本稿の趣旨から外れてしまうため、興味のある方は文献^{8),9)}を参照していただきたい。

3. R2RNIL の構成要素

UV 硬化方式の R2RNIL の概略図を図 2 に示す。UV 硬化方式では、基材となるフィルムを引き出す巻出機、基材に UV 硬化樹脂を塗布するコーティング装置、基材にモールドを押し付けるモールドロール、UV 硬化樹脂を硬化させる UV ランプ、モールドロールから離型させたフィルムを巻き取る巻取り機からなる。この他にフィルムのテンションやフィルムをモールドロールに押し付ける力を調整するためのテンションロールが取り付けられている。

3.1 ウェブハンドリング

フィルムを卷出してから巻取るまでの一連の工程はウェブハンドリングと呼ばれており、まずは、安定してフィルムを取り扱う（ハンドリングする）ためにフィルムに適正な張力をかける必要がある。また、フィルムの蛇行を防ぐためにフィルムはロールに対して垂直に取り付けておかなくてはならない。ウェブハンドリングは大変奥が深く、か



図 1 R2RNIL で作製したナノピラーによる撥水効果



図 2 R2RNIL の写真と模式図 (CMT-120 U, 東芝機械製)
成形加工 第 30 卷 第 12 号 2018

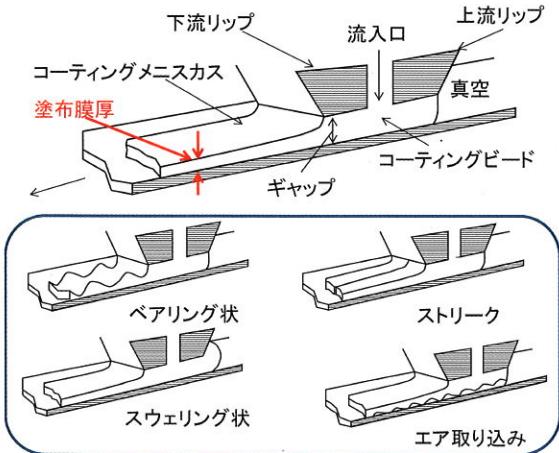


図3 スロットダイコーダの不安定性

つ、トラブルの原因がわかりにくい。詳細については橋本巨先生の入門書を参考にしていただきたい¹⁰⁾。

3.2 ディスペンシング・コーティング（塗布）

フィルムにUV硬化樹脂を塗布するために広く使われている方式は、スロットダイコーダである。スロットダイコーダは、二枚割のスロットダイの隙間からUV硬化樹脂を液体ポンプなどで押し出して、フィルムに塗布することができる。この際に、フィルムとスロットダイのクリアランス（ギャップ）を一定に保持することが、UV硬化樹脂を均一な厚さで基材に塗布する上で重要となる。UV硬化樹脂は溶剤を含有していないので、溶媒の蒸発による膜減りがない。そのため、例えば10 μmの最終膜厚が欲しければ塗布厚さは10 μmオーダとなり、スロットダイと基材のクリアランスも同程度に制御する必要がある。一般的な溶剤希釈型の塗布に比べて難易度は高い。

また、クリアランスが小さくなると、スロットダイ内を流れるUV硬化樹脂の圧力損失が大きくなり、フィルムを巻取る速度（ライスピード）を速くすると、スロットダイ前後に形成されるメニスカスが不安定になり、気泡の巻き込みなど塗布が安定しなくなる（図3）¹¹⁾。安定した操業を行うためには、装置の機械的な精度や送液精度など、それらのフィードバック制御など様々な工夫が必要になる。

3.3 インフィルトレーション（浸透）

UV硬化樹脂に転写される微細構造の設置は、モールドロールに直接刻まれる場合と、微細構造が刻まれたシートをモールドロールに貼付ける場合がある。モールドロールに直接刻む場合はコストが高いうえに管理が大変である一方、精度の高いR2RNILが可能である。シートを貼り付ける場合は、比較的低成本で実現可能であるが、シートとモールドロールの間にギャップが生じるため、様々なトラブルを起こしやすい。あくまでも試作用として考えたほうが良い。

UV硬化樹脂が微細構造の刻まれたモールドに流れ込むことを浸透（インフィルトレーション）と称している。ラングアンドスペースや凸上のモールドでは、モールドのどこかに空気が逃げられる空間が空いているので、UV硬化樹脂はモールドに浸透しやすい。一方で、ピラーを作るために、直径100 nmの穴にUV硬化樹脂を浸透させることは容易でない。図4は円柱状の穴が開いたモールドにUV

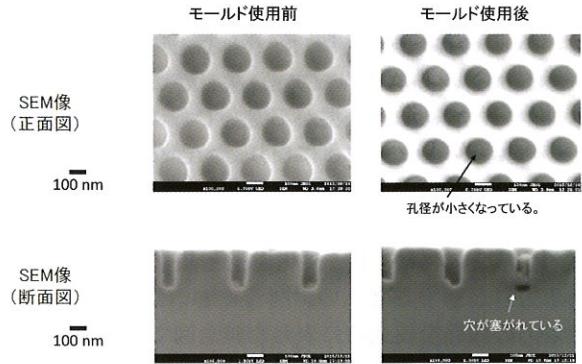


図4 モールド中の空気が邪魔になり十分浸透せずに硬化されたUV硬化樹脂とモールドの断面写真

硬化樹脂をナノインプリントさせたときに、モールドの空気が樹脂の浸透を邪魔して不完全に充填された状態で硬化された様子を表している。UV硬化樹脂を浸透させやすくするためには、樹脂の粘度と表面張力を小さくして、孔に浸透する際の流体抵抗を下げる必要となる。

3.4 キュア（UV硬化）

UV硬化樹脂に紫外線を照射して硬化させることをキュアと称している。紫外線の照射により樹脂に添加されている光開始剤が開裂しラジカルを発生させ、ラジカルがモノマー又はオリゴマーのC=C結合と結合していくことで重合が進行する。紫外線を高い照度で長時間照射することができれば、UV硬化樹脂の反応率は高くなる。しかし、高すぎる照度は、架橋密度が高くなりすぎるので、硬化物を脆くしてしまう。低い照度で長時間の照射は、フィルムのライスピード（単位時間当たりの巻取り量）を下げることになるため生産性が低下する。

ライスピードは、目標生産量やスロットダイコーダの安定性などUV硬化以外の要素で規定されることが多い。そのためライスピードが速すぎて硬化が不十分な場合は、紫外線の照度を上げて硬化を促すことで対応する。次のデモールディングのところで詳しく述べるが、最適な照度とライスピードを見つけることがR2RNILを成功させることといっても過言ではない。

図5はUV硬化樹脂の反応率と硬化物の表面弾性率の関係を示す。硬化物の表面弾性率は、反応率の増加とともに増加していることがわかる。特に、反応率が0.8を上回ると、急激に増加している。

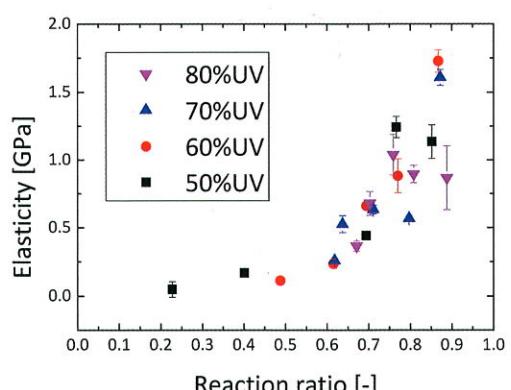


図5 UV硬化樹脂の反応率と硬化物の表面弾性率の関係⁷⁾

3.5 デモールディング（離型）

R 2 RNIL の成功において 3 つの障壁があるとすれば、1 番目は塗布、2 番目がキュア、3 番目がこのデモールディング（離型）である。離型が不完全であれば、高価なモールドを汚損してしまうことになり、大きな損害が生じる。

完全な離型とは、硬化した UV 硬化樹脂が基材に張り付いたままモールドからすべて剥がされることをいう。これを実現するためには、UV 硬化樹脂と基材およびモールドの接着力に着目するとよい。図 6（左）は反応率とそれらの接着力の関係を模式的に表した概念図である。どちらの接着力も反応率の増加とともに増加すると考える。また、反応率が低い時は、樹脂-基材間の接着力が樹脂-モールド間よりも大きく、反応率が増加するにつれて両者は一致し、さらに反応率が増加するとその大小関係は逆転すると考える。

反応率がごく低い時は、樹脂-基材間の接着力が高いが樹脂は十分に反応していない。液体の UV 硬化樹脂がモールド内に残留する恐れがある。反応率が高くなると、樹脂-モールド間の接着力が高くなるので、離型の際に樹脂がモールドに残ってしまい、モールドを汚損してしまう。すなわち、最適な反応率とは、両者の接着力が交差する点よりわずかに低い反応率であると言える。接着力は、UV 硬化樹脂の種類やモールドの形状によって変わるので、現場の技術者は、最適な反応率を与えるラインスピードと紫外線の照度をおよそ一発で決める必要がある。さもなければ高価なモールドが汚損されてしまう。

このような難しい状況を開拓するために、金型には離型剤が塗布され、UV 硬化樹脂にはモールドとの接着力を低下させるための表面改質剤（添加剤）が添加されている。モールドと UV 硬化樹脂の接着力を工夫することにより図 6（右）に示すように、離型可能な領域が大きく広がり

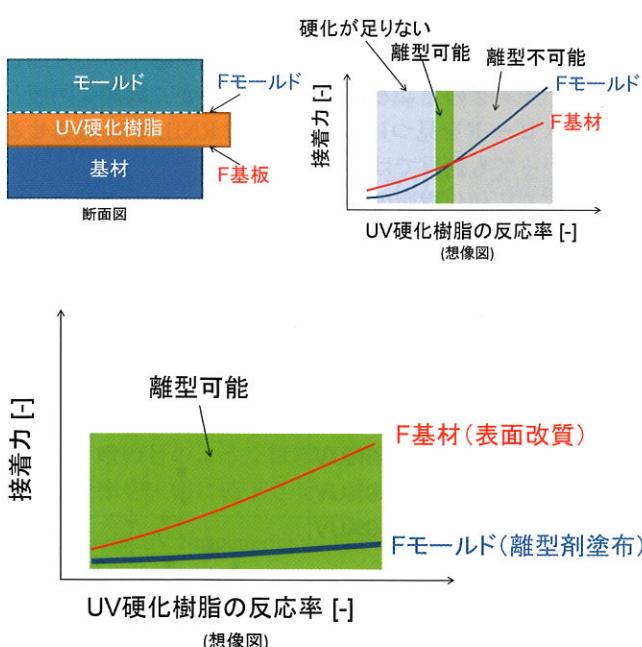


図 6 UV 硬化樹脂と基材およびモールドとの接着力と UV 硬化樹脂の反応率の関係（上）最適化されていないモールドと樹脂、（下）離型のために最適化されたモールドと樹脂

成形が容易になる。しかし、モールドに塗布された離型剤は時間とともに減少し、一方で、UV 硬化樹脂に添加された離型用の添加剤は基材との接着力を低下させる恐れがある。そのためモールドの離型剤の減少とともに、樹脂-モールド間の接着力が増加していき、基材から樹脂を引きはがしてしまう可能性がある。このように R 2 RNIL の離型現象は接着力という観点だけでも複雑であり、絶妙なバランスの上で成形が成り立っていることが概念上はご理解いただけたかと思う。なぜ概念上なのかといえば、その接着力を測定することは容易ではないからである。

3.6 ポストキュア（後硬化）

離型された UV 硬化樹脂の反応率は、実用に耐えるほど十分高いとは限らない。なぜなら、離型のために樹脂-モールド間の接着力が高くなりすぎないように、反応率を抑えておく必要があるからである。そこで離型後のフィルムに対して再度紫外線を照射して硬化させることがある。これをポストキュアと呼んでいる。ポストキュアは一見簡単そうに見えるが、ポストキュアでは、UV 硬化樹脂が空気に暴露されているので、空気中の酸素による酸素阻害を受けやすくなる。酸素阻害に抗するために紫外線の照度を高くしすぎると、硬化ムラや熱変形が生じてしまう。酸素阻害を防ぐためには、適切な添加剤を使用するか、イナート雰囲気下での硬化が必要となる。特に、高い表面硬度が必要なアプリケーションではポストキュアが品質を左右するので注意すべきである。

3.7 ワインディング（巻取り）

ポストキュア後のフィルムを巻取る工程がワインディングである。巻取り速度は、R 2 RNIL 全体のラインスピードを規定しており、主に塗布工程の安定性がボトルネックとなる。

4. 技術的なチャレンジ

R 2 RNIL の技術的なチャレンジとして次の 3 つについて説明する。どれも微細構造が小さくなるほど技術的な困難さは増加する。

4.1 薄膜フィルム上への貫通孔の形成

厚さ 10 μm 程度のフィルムに孔径が 10–1,000 nm 以下の孔が規則正しくかつ孔径の分布が極めて狭いフィルムを R 2 RNIL で安価に作製することができれば、分離膜や光学フィルムなど様々なアプリケーションが期待できる。

モールドとして、図 7 に示すように、直径 (D) 100 nm、高さ (H) 10 μm の円柱状のピラーが規則正しく並んでいるものを考える。このモールドを使用して貫通孔を得るために、UV 硬化樹脂の塗布厚さは 10 μm 以下でなくてはならない。塗布厚さ 10 μm は技術的難易度は高いが不可能ではない。一方で、円柱のアスペクト比 (H/D) は 100 もあるため、これだけ高いアスペクト比のピラーを円

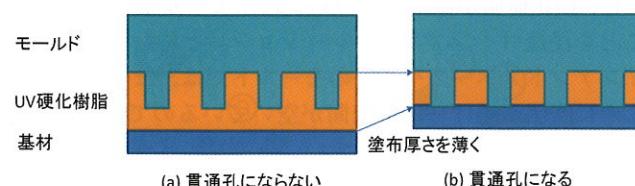


図 7 薄膜フィルム上への貫通孔の形成

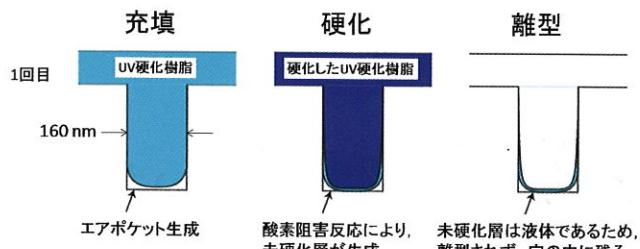


図8 ナノピラーの連続成形のチャレンジ

筒上に製作することは容易ではない。円柱の高さを $1\text{ }\mu\text{m}$ とすればアスペクト比は 10 となり、ややモールドは作りやすくなるが、今度は、塗布厚さを $1\text{ }\mu\text{m}$ にすることが容易ではなくなる。すなわち塗布とモールドのトレードオフが交錯する孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を有するフィルムを R2 RNIL で製造することはチャレンジである。さらに、貫通孔フィルムとするためには、モールドから離型した後に、基材から剥がして巻き取る必要がある。

4.2 ナノピラーの連続成形

直径 100 nm のナノピラー（円柱状の突起）を有するフィルムを R2 RNIL で安価に製造できれば、正反射防止フィルムや超撥水フィルムなど様々なアプリケーションが期待できる。

しかし、キュアの項で少し述べたが、ナノピラーを連続成形することもチャレンジである。ナノピラーを成形するためには、直径 100 nm 程度の閉孔を無数にモールド上に作る必要がある。モールドが完成しても、図8に示す通り様々な課題がある。①エアトラップがおきる閉孔内に樹脂を浸透させること、仮に十分に浸透させられたとしても、②先端部に溶存した酸素による阻害反応による硬化不良に伴う離型不良、③樹脂-モールドの摩擦や真空生成がもたらす離型抵抗の増大によるナノピラーの破断などである。特に長時間にわたり製造を続けていくと、②の現象に依り徐々に UV 硬化樹脂の残渣が堆積していき、モールドが閉塞してしまう。この問題を解決するためには、UV 硬化樹脂に酸素阻害を受けにくいアミン系の添加剤を添加しておくと効果がある。

4.3 モールドの管理

最後にモールドの管理について説明する。モールドは UV 硬化樹脂に接触しているので、常に、汚損の危険性がある。完全な離型が連続して行えている状態から汚損が起こり得る兆候を早期に発見し、プロセスを停止し、モールドをクリーニングする必要がある。クリーニング後のキズ・ツツやモールドの変形なども対象となる形状が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合は、電子顕微鏡や特別な干渉計が必要となり、初期の状態を維持することは容易ではない。

モールドに塗布された離型剤が完全に剥離する前に、プロセスを定期的に停止し、モールドのクリーニングを行うことが現実的な対処法なのである。非常に高度な加工技術を要する反面、酸やアルカリでの洗浄が可能なガラスモールドが金属モールドの代わりに使用されている場合も

ある。

モールドが汚損した場合は、新しく作り直さなくてはならない。例えば直径 200 mm のモールドに $1\text{ }\mu\text{m}$ の溝を $3\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で全周にわたり掘るとすると、約 157,000 本刻むことになる。1 時間当たり 10,000 本刻めるとして、約 16 時間かかる。ある公設試では 1 時間当たり 2 万円の使用料であるから、民間では約 10 倍程度と見積もると、モールド 1 本が 320 万円もかかる。モールドをいかに安く作り、かつ、それを清潔なまま管理するかも重要な課題である。

5. おわりに

R2 RNIL についてノウハウ的な解説をさせていただいた。R2 RNIL は学術界隈で華々しく注目されたものの、実用的な連続生産や歩留まり向上のためには、本稿で取り上げた様々な課題の解決を急がなくてはならない。今後、R2 RNIL がブレークスルーを引き起こすためには、モールドの製作、離型、管理について、UV 硬化樹脂の硬化、収縮、残留応力の発生など UV 硬化反応の理解に基づく、R2 RNIL プロセスの本質的な研究開発がまだ必要であろう。

謝 詞

本研究は著者が山形大学伊藤研究室に在籍していた時に学生の近藤俊介君に実験してもらった結果によるところが大きい。彼と議論を重ねる中で、R2 RNIL の技術について理解を深められたことをとてもありがたく思う。

参 考 文 献

- Hirai, Y., Konishi, T., Yoshikawa, T. and Yoshida, S.: *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **22**(6), 3288(2004)
- Koyama, M., Shirai, M., Kawata, H., Hirai, Y. and Yasuda, M.: *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **35**(6) (2017)
- Watanabe, K., Iida, T., Yasuda, M., Kawata, H. and Hirai, Y.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **57**(6) (2018)
- Komuro, M., Taniguchi, J., Inoue, S., Kimura, N., Tokano, Y., Hiroshima, H. and Matsui, S.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**(12B), 7075 (2000)
- Eto, H., Hiwasa, S. and Taniguchi, J.: *Microelectron. Eng.*, **197**, 33 (2018)
- Tsuchiya, J., Hiwasa, S. and Taniguchi, J.: *Microelectron. Eng.*, **193**, 98 (2018)
- Taki, K., Kondo, S. and Ito, H.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **29**(6), 835 (2016)
- Dumond, J.-j. and Low, H.-Y.: *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **30**(1), 010801-1-28 (2012)
- Yu, C. C. and Chen, H. L.: *Microelectron. Eng.*, **132**, 98 (2015)
- 橋本巨, 入門ウェブハンドリング, 加工技術研究会 (2010)
- Tsuda, T., Scriven, L. E. and De Santos, J. M.: *AICHE j.*, **56**(9), 2268 (2010)