(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第6107131号 (P6107131)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(==,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,				(= -) —		- ()
(51) Int.Cl.		FI				
B29C 59/	02 (2006.01)	B29C	59/02	ZNMB		
GO3F 7/	20 (2006.01)	GO3F	7/20	505		
GO3F 7/	24 (2006 . 01)	GO3F	7/24	Z		
B29C 33/	38 (2006.01)	B29C	33/38			
HO1L 21/	027 (2006.01)	HO1L	21/30	502D		
				請求項の数 3	(全 10 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号 特願2012-285976 (P2012-285976)		(73) 特許権者 000108410				
(22) 出願日	平成24年12月27日	(2012.12.27)		デクセリアルズ株式会社		
(65) 公開番号	特開2014-124939 (F	特開2014-124939 (P2014-124939A)		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲー		
(43) 公開日 平成26年7月7日 (2014.7.7)		014.7.7)	トシティ大崎イーストタワー8階			
審査請求日	平成27年8月5日(20)15.8.5)	(74) 代理人	110000224		
				特許業務法人[田治米国際特許	宇 務所
			(72) 発明者	遠藤 惣銘		
				栃木県鹿沼市	上石川 1078	デクセリア
				ルズ株式会社	鹿沼事業所	第3工場内
			審査官	▲高▼橋 理網	绘	
					最	と終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ構造体及びその作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体表面の凸部又は凹部により形成された構造体の所定ピッチの配列を含むトラックが多数列配置されてなるナノ構造体であって、所定ピッチに構造体が存在しない部分がトラックの配列方向に配列した帯状部分(以下、シームという)を有し、各トラックにおいて、シームを挟む一対の構造体の中心間距離が前記所定ピッチよりも長く且つ前記所定ピッチの1.52倍以下であるナノ構造体。

【請求項2】

構造体の配置パターンが、六方格子または準六方格子パターンである 請求項1記載のナノ構造体。

【請求項3】

請求項1記載のナノ構造体の作製方法であって、

原盤の表面にレジスト層を形成する工程、

原盤上のレジスト層にレーザ光をパルス照射しつつ照射位置を移動させることにより、露 光部からなるスポット状潜像の露光方向の所定ピッチの配列を含む潜像のトラックが多数 列配置されてなる潜像パターンを形成する工程、

潜像を現像してレジストパターンを形成する工程、

レジストパターンをマスクとして原盤をエッチング処理することにより原盤の表面に凹凸 パターンを形成する工程、及び

原盤の表面凹凸を樹脂材料に転写する工程

を有し、

前記潜像パターンを形成する工程において、<u>各</u>潜像のトラックに緩衝領域とし<u>てレ</u>ーザ光非照射部分<u>を設定し、このレーザ光非照射部分を挟む一対のスポット状</u>潜像の中心間距離 を、スポット状潜像の所定ピッチよりも長く且つ1.52倍以下とするナノ構造体の作製 方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、ナノ構造体とその作製方法に関する。

【背景技術】

[0002]

可視光波長以下の微細ピッチの表面凹凸により、可視光波長域の光に対して優れた反射 防止効果を発揮するモスアイ構造が知られており、種々の反射防止フィルムなどに使用が 期待されている。

[0003]

モスアイ構造の作製方法としては、大面積のモスアイ構造を継ぎ目なく得る方法が望まれている。これに関し、微細凹凸パターンが形成されたスタンパシートを複数枚接合し、それを筒の内周面に貼り付け、そのスタンパシート上にメッキ層を形成することによりスタンパ筒をシームレスの筒として作製し、スタンパ筒の表面凹凸を、被転写基材上のレジスト層に転写し、レジスト層をマスクとして被転写基材を加工する方法が知られている(特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【特許文献1】特許4469385号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

しかしながら、特許文献 1 に記載の方法では、スタンパシートを接合するメッキ用マスキングテープの部分にメッキ層が形成されないため、スタンパ筒を完全なシームレス状態に製造することができない。

[0006]

このような従来技術に対し、本発明は、微細凹凸構造がより規則的に均一に形成されることにより、シームレス状態に視認されるナノ構造体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0007]

上述の課題を解決するため、本発明は、基体表面の凸部又は凹部により形成された構造体の、所定ピッチの配列を含むトラックが多数列配置されてなるナノ構造体であって、所定ピッチに構造体が存在しない部分がトラックの配列方向に連続的に形成された帯状部分(以下、シームという)が視認されないように、シームにおける隣り合う構造体の中心間距離が設定されているナノ構造体を提供する。

[0008]

また、本発明は、上述のナノ構造体の作製方法であって、

原盤の表面にレジスト層を形成する工程、

原盤上のレジスト層にレーザ光をパルス照射しつつ照射位置を移動させることにより、露 光部からなるスポット状潜像の露光方向の所定ピッチの配列を含む潜像のトラックが多数 列配置されてなる潜像パターンを形成する工程、

潜像を現像してレジストパターンを形成する工程、

レジストパターンをマスクとして原盤をエッチング処理することにより原盤の表面に凹凸 パターンを形成する工程、及び 10

20

30

40

原盤の表面凹凸を樹脂材料に転写する工程 を有し、

前記潜像パターンを形成する工程において、潜像のトラックに緩衝領域として設けるレーザ光非照射部分の幅、又は緩衝領域として設けるレーザ光非照射部分が潜像の複数のトラックの配列方向に配列する長さを、作製後のナノ構造体においてシームが視認されないように設定するナノ構造体の作製方法を提供する。

【発明の効果】

[0009]

本発明のナノ構造体によれば、基体表面の微細凹凸構造をなす個々の構造体が、微細な 所定ピッチで配列したトラックを成す。そのトラックが多数列配置されるにあたり、シームが視認できないように、シームにおける構造体の中心間距離が設定されている。そのため本発明は、微細構造の均一性に優れたシームレスのナノ構造体となる。

[0010]

また、本発明のナノ構造体の作製方法によれば、ナノ構造体の作製に使用する、表面凹凸を有する原盤の作製工程において、原盤上のレジスト層にレーザ光をパルス照射することにより、スポット状潜像を微細な所定ピッチに配列し、さらにそのスポット状潜像の配列を多数列配置した潜像パターンを形成する。ここで、潜像のトラックの緩衝領域としてレーザ光非照射部分を設定し、かつレーザ光非照射部分の幅を、作製後のナノ構造体でシームが視認されないように定める。又はレーザ光非照射部分が連続的に配列する長さを、シームが視認されない長さに定める。このため、微細構造の均一性に優れたナノ構造体を作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

[0011]

【図1】図1のAは、本発明の一実施例のナノ構造体の概略平面図、Bは、Aに示したナノ構造体の部分拡大平面図、Cは、BのトラックT1、T3における断面図、Dは、BのトラックT2、T4における断面図、Eは、ナノ構造体の原盤の作製においてBのトラックT1、T3に対応する潜像を形成するレーザ光の変調波形を示す略線図、Fは、ナノ構造体の原盤の作製においてBのトラックT2、T4に対応する潜像を形成するレーザ光の変調波形を示す略線図である。

【図2】図2は、ロール原盤露光装置の概略説明図である。

【図3】図3は、ロール原盤に形成するパターンの説明図である。

【図4】図4は、ロール原盤上のレジスト層を露光するレーザ光のパルスの説明図である

【図5A】図5Aは、潜像パターンの模式図である。

【図5日】図5日は、潜像パターンの模式図である。

【図5C】図5Cは、潜像パターンの模式図である。

【図5D】図5Dは、潜像パターンの模式図である。

【発明を実施するための形態】

[0012]

以下の本発明を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

本発明のナノ構造体では、例えば、図1に示す一実施例のナノ構造体1のように、基体2の表面の凸部により形成された構造体3が微細な所定ピッチP1で多数配置されている。より詳細には、構造体3の微細な所定ピッチP1の配列を含むトラックT1、T2、T3、…が、所定のトラックピッチTpで多数配列したものとなっている。

[0013]

ここで、構造体3の微細ピッチP1の大きさは、例えば可視光波長以下、より具体的には約300nm以下とすることができる。用途によっては、1000nm以下とすることもできる。

[0014]

また、基体2は、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)

20

10

30

40

などの透明性合成樹脂あるいはガラスなどで形成される。

[0015]

基体 2 の形状は、例えば、フィルム状、シート状、プレート状、ブロック状等とすることができる。

[0016]

図1に示すナノ構造体1では、隣り合うトラックT1、T2、T3同士で、構造体3の配列のピッチが半周期ずれており、それにより、各トラックT1、T2、T3では、隣り合うトラック同士の構造体3が互い違いの配置となり、構造体3の配置パターンは、図1のBに示すように準六方格子のパターンとなっている。なお、本発明において、構造体の配置パターンは、準六方格子に限られない。正六方格子でもよく、正四方格子でもよく、準四方格子でもよい。ここで、準六方格子とは、正六方格子をトラックT1、T2、T3の延在方向(図1の×方向)に引き延ばすことにより歪ませたパターンであり、準四方格子とは、正四方格子をトラックT1、T2、T3の延在方向(図1の×方向)に引き延ばすことにより歪ませたパターンである。

[0017]

各トラックT1、T2、T3では、構造体3が上述のよう可視光波長以下の所定ピッチP1で配列しているが、後述する本発明の作製方法で説明するように、各トラックT1、T2、T3には、レーザ光のパルス照射の緩衝領域(Buffer Area:以下BAという)の調整により、構造体3の中心間距離が、所定ピッチP1と異なる部分、即ち、所定ピッチP1に構造体3が存在しない部分(以下、構造体の欠落部ともいう)も形成される。そして、構造体の欠落部が複数のトラックに亘って配列し、帯状に連なったシームは、その大きさによってはライン状に視認される。

[0018]

これに対し、本発明のナノ構造体 1 では、構造体の欠落部における隣り合う構造体 3 の中心間距離が、当該トラックの所定ピッチ P 1 に対して大きいことを許容するが、シームが視認されないようにするため、過度に大きくならないように設定されている。又はシームが視認されないように、複数のトラックにわたって連なる長さが過度に長くならないように設定されている。例えば、構造体の欠落部において、隣り合う構造体 3 の中心間距離を、当該トラックの所定ピッチ P 1 の 1 .5 2 倍以下とし、また、構造体の欠落部が当該トラックのピッチ P 1 の 1 .5 2 倍以上でもトラックの配列方向に連なる長さを 5 0 μ m 以下とする。なお、ここで構造体の欠落部が連なるトラックの配列方向とは、トラックの延在方向に対して、垂直に限られず、斜め方向であってもよい。

[0019]

このように本発明のナノ構造体1によれば、シームをもたらす構造体の中心間距離や、 構造体の欠落部の連なる長さが規制されることにより、シームがライン状に視認されることはなく、本発明のナノ構造体1は、実際上シームレスのナノ構造体となる。

[0020]

なお、本発明において、個々の構造体3の形状自体には特に制限はなく、底面が円形、 楕円形、長円形、卵形等の形状となっている錐体構造としてもよく、底面が円形、楕円形 、長円形、卵形等で、頂部が曲面に形成されていてもよく、頂部が平坦に形成されていて もよい。また、各構造体3の間に微小な凸部を設けてもよい。

[0021]

各構造体3の高さについても特に制限はなく、例えば、180nm~420nm程度とすることができる。

[0022]

構造体 3 は、基体 2 の表面に凸部を形成することにより、又は凹部を形成することにより、設けることができる。

[0023]

上述のナノ構造体1は、本発明の方法に従い、原盤の表面にレジスト層を形成する工程、原盤上のレジスト層にレーザ光をパルス照射しつつ照射位置を移動させることにより、

10

20

30

40

露光部からなるスポット状潜像の露光方向の微細ピッチの配列を含む潜像のトラックが多数列配置されてなる潜像パターンを形成する工程、潜像を現像してレジストパターンを形成する工程、レジストパターンをマスクとして原盤をエッチング処理することにより原盤の表面に凹凸パターンを形成する工程、及び原盤の表面凹凸を樹脂材料に転写する工程を行うことで作製することができる。

[0024]

この作製方法は、潜像パターンを形成する工程が特徴的であり、潜像パターンを形成する工程以外は、常法により行うことができる。即ち、本発明のナノ構造体の作製方法は、潜像パターンを形成する工程において、潜像のトラックのBAとしてレーザ光非照射部分を設定し、そのレーザ光非照射部分の幅、又はレーザ光非照射部分が潜像の複数のトラックの配列方向に配列する長さを、作製後のナノ構造体においてシームが視認されないように定める。

[0025]

図2は、このような潜像パターンを形成するのに好適なロール原盤露光装置10の概略である。このロール原盤露光装置10は、ロール原盤11の表面に着膜したレジスト層12を露光するためのレーザ光(波長266nm)を発するレーザ光源13、レーザ光源13から出射されたレーザ光Lが入射する電気光学素子(EOM:Electro Optical Modulator)14、偏光ビームスプリッタで構成されたミラー15、フォトダイオード16を有し、ミラー15を透過した偏光成分がフォトダイオード16で受光され、フォトダイオード16が電気光学素子14を制御してレーザ光Lの位相変調を行い、レーザノイズを軽減する。

[0026]

また、このロール原盤露光装置10は、位相変調したレーザ光Lに対して強度変調を行う変調光学系(OM)17を有している。変調光学系(OM)17は、集光レンズ18、音響光学素子(AOM:Acoustic-Optical Modulator)19、平行光をつくるレンズ20を備えている。また、潜像の2次元パターンを形成するフォーマッター21と、ドライバ22を有し、フォーマッター21がレジスト層12に対するレーザ光の照射タイミングを制御し、ドライバ22が、音響光学素子(AOM)19を制御する。

[0027]

この潜像の2次元パターンの形成では、より具体的には、フォーマッター21が、1トラック毎に極性反転フォーマッター信号とロール原盤11の回転コントローラーを同期させる信号を発生し、音響光学素子19により強度変調させる。角速度一定(CAV: Constant Angular Velocity)で適切な回転数と適切な変調周波数と適切なパルスデューティと適切な送りピッチで露光することにより、図3に示すように六方格子のパターンの潜像を形成することができる。同図の六方格子のパターンは、例えば、ロール原盤11の円周方向の周期(即ち、露光方向のピッチP1)を315nm、円周方向に対して約60度方向(約-60度方向)の斜めピッチP2を300nm、送りピッチTpを251nmにすればよい(ピタゴラスの法則)。この場合、ロール原盤11の回転数は、例えば、450rpm、900rpm、又は1800rpmで一定とし、この回転数に応じてフォーマッター21による極性反転フォーマッター信号の周波数を定める。同様にして準六方格子、四方格子、準四方格子のパターンの潜像を形成することもできる。

[0028]

パルスデューティを 5 0 %未満とした場合には、 B A として設けるレーザ光非照射部分をゼロに設定する。これにより、図 4 に示すように極性反転発光させることができ、スポット状潜像が露光方向(円周方向)に所定ピッチ P 1 で配列し、かつ隣り合うトラック同士ではスポット状潜像の位置が半ピッチずれた潜像パターンを形成することができる。

[0029]

ここで、パルスデューティは、パルス周期に対する照射時間の比率(%)であり、パルスデューティが 5 0 %未満であると、上述のように、BAとして設けるレーザ光非照射部分をゼロに設定することができる。これに対し、パルスデューティを 5 0 %以上とする場

10

20

30

40

合には、BAとして設けるレーザ光非照射部分において、該レーザ光非照射部分を挟む一対のスポット状潜像の中心間距離を、スポット状潜像の所定ピッチP1の1.52倍以下とすることが好ましい。なお、この数値は、本発明者が構造体の配置パターンや構造体のピッチが異なる種々のナノ構造体を検討することにより見出したものである。

[0030]

また、BAは、隣り合う潜像のトラック同士のスポット状潜像の位置調整のために、潜像のトラックに設けるレーザ光非照射部分の長さであり、1トラックの長さ(ロール原盤11の周長)、パルスの周波数、パルスデューティ等に応じて変調光学系(OM)17で制御する。各トラックに設定したBAは、ロール原盤11の回転軸方向に連ねてもよく、ロール原盤11の回転軸に対して斜め方向に連ねても良い。

[0031]

こうして強度変調されたレーザ光は、ミラー23で反射され、移動テーブル24上のビームエクスパンダ(BEX)25により所望のビーム形状に成形され、対物レンズ26を介してロール原盤11上のレジスト層12を照射する。より具体的には、例えば、ビームエクスパンダ25で5倍のビーム径に拡大し、開口数(NA)0.9の対物レンズ26を介してロール原盤11上のレジスト層12を照射する。

[0032]

ロール原盤11は、スピンドルモータ27に接続されたターンテーブル28に載置されている。そこで、ロール原盤11を回転させると共に、レーザ光を高さ方向に移動させながらレジスト層12ヘレーザ光をパルス照射する。こうして照射によりレジスト層12に形成した潜像は、円周方向に長軸を有する略楕円形状となる。

[0 0 3 3]

以上、ロール原盤露光装置10を使用してレジスト層12に潜像パターンを形成する方法を説明したが、本発明のナノ構造体の作製方法においては、ディスク原盤に露光することにより潜像パターンを形成してもよい。

[0034]

潜像パターンを形成した後は、レジスト層12に現像処理をし、露光した部分のレジストを溶解させる現像を行い、レジストパターンを形成する。

[0035]

次に、レジストパターンをマスクとして原盤をエッチング処理することにより原盤の表面に凹凸パターンを形成する。このパターニングは、例えば、CHF₃ガス雰囲気でガラス原盤にプラズマエッチングをすることにより行う。

[0036]

このエッチングでは、原盤の表面が露出している領域でのみエッチングが進行し、レジストが存在する領域は、レジストがマスクとなってエッチングが進行しない。こうして、表面に微細な凹凸パターンが形成された原盤を得ることができる。

[0037]

表面に微細な凹凸パターンを形成した原盤をアクリルシートなどの樹脂材料と密着させ、紫外線照射等により樹脂材料を硬化させ、剥離することにより、原盤表面の微細凹凸パターンが転写されたナノ構造体を得ることができる。ここで、原盤としてロール原盤を使用すると、ロールツーロールで、大面積でシームが視認されないモスアイ構造シートを得ることができる。

[0038]

本発明のナノ構造体は、ディスプレイ、光エレクトロニクス、光通信(光ファイバー)、太陽電池、照明装置など種々の光デバイスにおいて、モスアイ構造による機能を得るために好適に使用することができ、より具体的には、例えば、反射防止機能により外光の映り込みを抑えて鮮明な画像を得たり、照明等のインテリアの質感を向上させたりすることが可能となる。また、本発明のナノ構造体はモスアイ構造のみではなくナノ構造体が周期性(ピッチ)を持つものに適用可能である。

【実施例】

10

20

30

40

[0039]

以下、本発明をより具体的な実施例により説明する。

実施例1~4、比較例1および2

図 2 に示したロール原盤露光装置 1 0 であって、ロール原盤 1 1 を使用し、化学増幅型レジストを使用し、露光条件を表 1 のように変えることにより図 5 A ~ 図 5 D に示すタイプ A、B、C、D の潜像パターンを形成した。

なお、図中、Tは露光方向を示している。

比較例1および2の潜像パターン(図5C)では、BAの潜像の中心間距離は、1トラックおきに露光方向ピッチP1よりも長くなっており、表1には、このP1よりも長い潜像の中心間距離を記載した。

[0040]

潜像パターンを形成したレジスト層を現像し、エッチングすることにより、表面に微細凹凸が形成されたロール原盤を得た。そして、その表面の微細凹凸をアクリルシートに転写してナノ構造体を得た。

[0041]

得られたナノ構造体の表面の微細凹凸の均一性を次の基準で評価した。結果を表1に示す。

判定基準は、 :シームが視認されない、 :シームがかすかに視認される、×:シームが視認される、とした。

[0042]

【表1】

BAICBITS BAIこおける 送り バルス 露光方向 斜め 隣り合う潜像の 隣り合う潜像の中 ビッチTp ビッチP2 デューティ タイプ 評価 ピッチP1 阿列 中心間距離 心間距離と露光 (nm) (nm) (%) (nm) 方向ビッチの比 (nm) 実施例1 0 250 216 250 20 250 六方格子 Д 1 実施例2 270 169 216 40 270 1 準六方格子 0 実施例3 40 準六方格子 0 270 169 216 365 1.35 В 実施例4 282 141 200 60 429 1.52 D 準六方格子 0 比較例1 282 141 200 60 482 1.71 C準六方格子 Δ 比較例2 282 141 200 60 632 2.24 準六方格子 C

[0043]

表 1 から、パルスデューティが 5 0 % 未満である場合(実施例 1 、 2 、 3)や、パルスデューティが 5 0 %以上であっても、 B A として設定するレーザ光非照射部分において隣り合う潜像の中心間距離が、潜像の露光方向ピッチの 1 . 5 2 倍以下であると、シームが視認されず、ナノ構造体の微細凹凸の均一性が高いことがわかる。

【符号の説明】

[0044]

- 1 ナノ構造体
- 2 基体
- 3 構造体
- 10 ロール原盤露光装置
- 1 1 ロール原盤
- 12 レジスト層
- 13 レーザ光源
- 14 電気光学素子(EOM)
- 15 ミラー
- 16 フォトダイオード
- 17 変調光学系(OM)

30

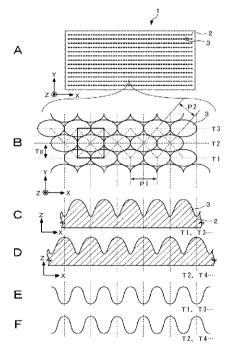
10

20

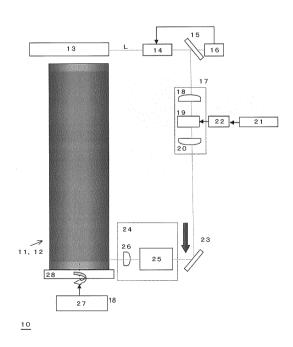
40

- 18 集光レンズ
- 19 音響光学素子(AOM)
- 20 レンズ
- 21 フォーマッター
- 22 ドライバ
- 23 ミラー
- 2.4 移動テーブル
- 25 ビームエクスパンダ
- 2 6 対物レンズ
- 27 スピンドルモータ
- 28 ターンテーブル
- L レーザ光
- P1 ピッチ(露光方向)
- P2 斜めピッチ
- T1、T2、T3 トラック
- Tp トラックピッチ又は送りピッチ

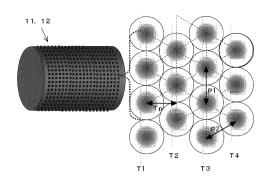
【図1】



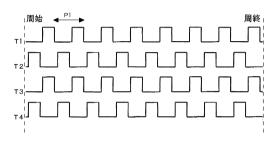
【図2】



【図3】

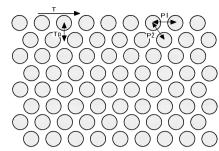


【図4】



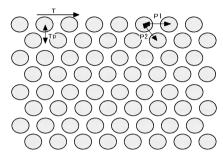
【図5A】

タイプA

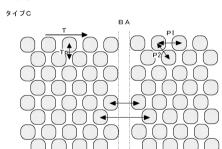


【図5B】

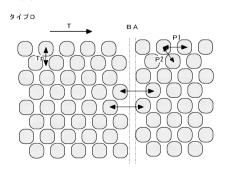
タイプB



【図5C】



【図5D】



フロントページの続き

(51) Int.CI. F I

G 0 2 B 1/10 (2015.01) G 0 2 B 1/10

(56)参考文献 特開2010-269528(JP,A)

国際公開第2009/093700(WO,A1)

特開2008-229869(JP,A) 特開2013-000961(JP,A)

特開2012-086515(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B 2 9 C 5 9 / 0 0 - 5 9 / 1 8

B29C 33/00-33/76

G03F 9/00-9/02

G 0 3 F 7 / 2 0 - 7 / 2 4

G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 2

H01L 21/30

H01L 21/46