

「ナノインプリントグラフィオエピタキシーで作製された三次元液晶構造物の評価」
 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 岡田 真

1 研究の背景と目的

ナノインプリント技術は図 1 に示すように微細パターンを有する金型(モールド)を樹脂(レジスト)に直接押しつけ、微細レジストパターンを作製する技術である。プロセスとして、熱を用いる熱ナノインプリント、紫外光を用いる UV ナノインプリント、プレスのみで行う室温ナノインプリントに大別される。このナノインプリント技術が従来の微細加工技術と異なる点は、エッチングフリーで微細レジストパターンを作製できる点である。また、モールドを引き離れた後にレジストパターンが維持されるのであれば、如何なる材料に対してもナノインプリントを行うことが出来る。そのため、近年では機能性材料に対してナノインプリントを行うことで、機能性微細構造物を作製し、評価する研究が行われている。

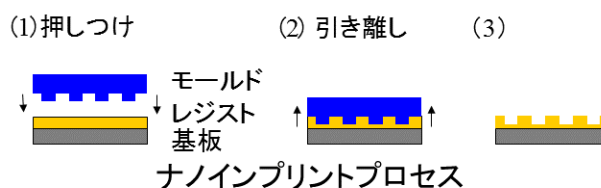


図1 ナノインプリントプロセス図

これまでに機能性材料である光反応性高分子液晶に対して熱ナノインプリントを行うと、微細液晶構造物が作製でき、かつ液晶分子が配向することを見出している。このようにナノインプリントによって分子配向を有する微細構造物を作製するプロセスをナノインプリントグラフィオエピタキシーと呼び、研究を行っている。本研究ではナノインプリントグラフィオエピタキシーにおける分子配向の原因解明および新現象探索を行うことを目的とし、研究を行った。

また、当初の研究計画では①パターンサイズ依存性と②液晶材料依存性に関する実験を行う予定であった。しかし、モールド作製装置の故障等が発生し、①の実験について期間内に遂行することが難しくなってしまった。そのため、当初の計画を変更し、新プロセスであるダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーを行った結果、非常に興味深い現象が現れた。そこで本報告では①ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーと②液晶材料依存性について報告する。

2 研究方法・研究内容

①ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーに関する研究

光反応性高分子液晶の一つである P6CAM に対してナノインプリントグラフィオエピタキシーを行うと、分子配向を有する微細液晶構造物を作製することが出来る。この時、P6CAM 分子はラインに対して平行に配向することが分かっている。このナノインプリントグラフィオエピタキシーを同一基板上に 2 回行うことで、P6CAM 分子が 2 回配向し、単純なパターン内に複雑な分子配向パターンが誘起されるのではないかと考えた。そこで本研究ではライン幅が 1 μ m と 2 μ m のラインアンドスペース(L&S)パターンを用いてダブルナノインプリントグラフィオエピタキシープロセスを行い、得られた P6CAM パターンの分子配向を評価した。図 2 にダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーのプロセス図を示す。1 回目のナノインプリントグラフィオエピタキシーではライ

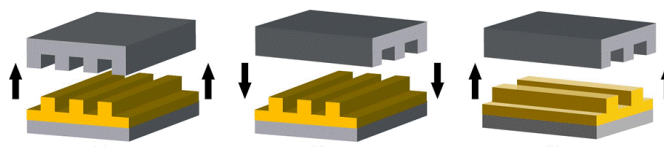


図2 ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシープロセス図

ン幅 $1\mu\text{m}$ (ピッチ $2\mu\text{m}$) の L&S パターンモールドを使用し、次に 1 回目に作製したパターンに対して直角になるようにライン幅 $2\mu\text{m}$ (ピッチ $4\mu\text{m}$) の L&S パターンモールドを配置し、2 回目のナノインプリントグラフィオエピタキシーを行った。結果として、ライン幅 $2\mu\text{m}$ の単純な L&S パターンが得られる。ナノインプリント圧力、温度、時間はそれぞれ 15MPa 、 150°C 、5 分間である。また、モールド離型膜としてポリジメチルシロキサン (PDMS) 薄膜を使用した。作製したパターンに対して偏光顕微鏡観察と直線偏光を用いた回折効率測定により分子配向を評価した。

②液晶材料依存性に関する研究

高分子液晶材料として知られている poly[6-[4-(4-cyanophenyl)phenoxy]hexyl methacrylate](P6CiM) に対して、ナノインプリントグラフィオエピタキシーを行うことで、P6CAM と同様に分子配向を有する微細構造物を作製することが可能か評価した。モールドとしてライン幅 $2\mu\text{m}$ (ピッチ $4\mu\text{m}$) の L&S パターンモールドを使用し、ナノインプリント圧力は 10MPa 、時間は 5 分間、ナノインプリント温度は 60°C 、 80°C 、 100°C で行った。作製したパターンを偏光顕微鏡観察と回折効率測定により分子配向を評価した。

3 研究成果

①ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーに関する研究

図 3(a) に 1 回目のナノインプリントで作製したライン幅 $1\mu\text{m}$ (ピッチ $2\mu\text{m}$) の L&S P6CAM パターンの偏光顕微鏡像を示す。偏光顕微鏡像内のオレンジ色の矢印は偏光子と検光子の向きである。本研究において、明視野は分子が一定方向に配向していることを意味し、暗視野は分子がランダム配向であることを意味する。図 3(a) に示すようにパターンが無く平坦なエリアはナノインプリントグラフィオエピタキシー後であってもランダム配向のまま(暗視野)であるのに対し、L&S パターンエリアは P6CAM 分子が配向していること(明視野)が分かる。この $1\mu\text{m}$ L&S パターンに対して 2 回目のナノインプリントグラフィオエピタキシーを行い、顕微鏡観察を行った結果が図 3(b) である。光学顕微鏡像(写真上部)から単純な $2\mu\text{m}$ L&S パターンが形成されていることが確認できる。そして、偏光顕微鏡像(写真下部)からこの単純な $2\mu\text{m}$ L&S パターン内にドット状の分子配向パターンが発現していることが確認できる。この分子配向パターンは 1 回目の分子配向パターンと明らかに異なっており、ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによって P6CAM 分子が 2 回配向し、複雑な分子配向パターンが発現したと考えられる。

次に直線偏光を用いた回折効率測定によって、作製したパターンの分子配向方向を評価した。L&S パターンに対して直線偏光を入射すると回折光が得られ、直線偏光の向きを変えながら回折効率(m 次光の回折光強度/入射光強度 $\times 100$)を測定する。この時、分子

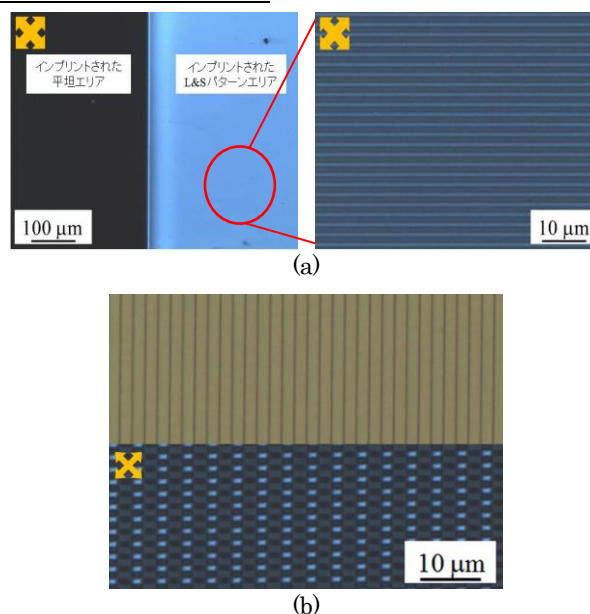


図 3 (a) 1 回目のナノインプリントで作製した $1\mu\text{m}$ L&S パターンと (b) ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによって作製した $2\mu\text{m}$ L&S パターンの偏光顕微鏡写真

が一定方向に配向していれば回折効率に入射直線偏光の角度依存性が現れる。また、分子の配向方向と直線偏光の向きが一致した場合に±1 次光の回折効率が最大となる。直線偏光の向きと 2 μm L&S パターンの方向の成す角 θ とすると、0°と 180°の時に直線偏光方向とライン方向が平行、90°の時に垂直となる。またこの測定を行った際、ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーで作製したパターンは単純な 2 μm L&S パターンであるにもかかわらず、回折光がラインに対して垂直方向と平行方向に現れるという非常に興味深い現象が確認された。単なる L&S パターンであればラインに対して垂直方向のみに回折光が現れるはずであり、これは L&S パターン内に存在する分子配向パターンが回折現象に影響を与えていることを示唆している。図 4 にダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーによって作製した P6CAM パターンの回折効率を示す。1 μm L&S パターン由来の回折効率には角度依存性が見られなかったが、2 μm L&S パターン由来の回折効率には角度依存性が観察された。このことから P6CAM 分子は 2 μm L&S パターンに対して平行に配向していると思われる。ただ、今回の試料は複雑な分子配向パターンを有する P6CAM パターンであり、回折効率測定のみでは“P6CAM 分子は 2 μm L&S パターンに対して平行に配向している”と断言することは難しいと考えている。そのため、今後ナノインプリントグラフィオエピタキシーの基礎研究を続けるとともに評価方法についても研究していく予定である。

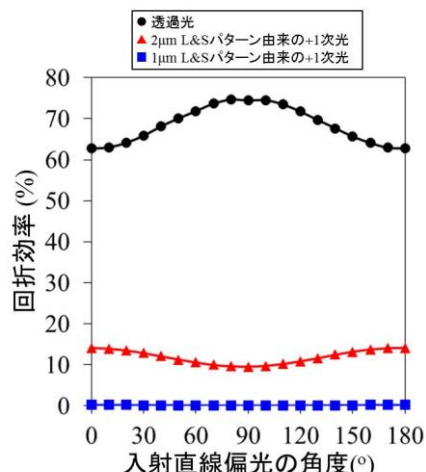


図4 ダブルナノインプリントグラフィオエピタキシーで作製したパターンの回折効率

以上の結果、非常に簡便なダブルナノインプリントグラフィオエピタキシープロセスで複雑な分子配向パターンを有する単純な微細構造物を作製可能であることを実証した。

②P6CiM を用いたナノインプリントグラフィオエピタキシーの研究

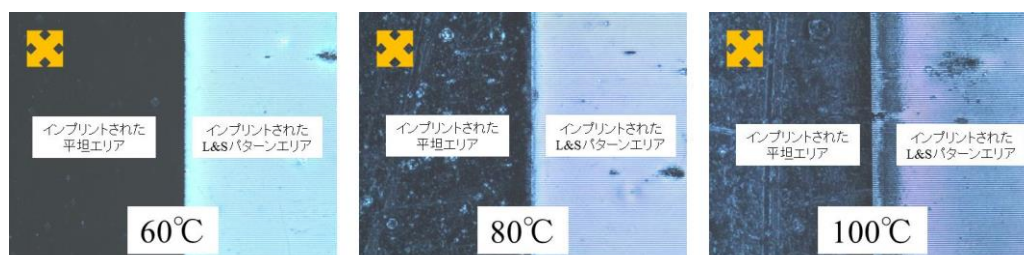


図 5 各温度で作製した P6CiM パターンの偏光顕微鏡写真

図 5 に作製した P6CiM パターンの偏光顕微鏡写真を示す。実験の結果、P6CAM の場合と同様に、L&S パターンエリアは明視野となり、平坦エリアは暗視野となった。ただ、80°Cと 100°Cの時は平坦エリアであっても明視野になっている箇所が確認できた。明視野の形状から推測すると基板の影響を受けたのではないかと考えられる。いずれにしても、L&S パターンエリアは明視野となっており、少なくとも L&S パターン内の P6CiM 分子は一定方向に配向していると考えられる。

次に直線偏光を用いた回折効率測定を行った(図 6)。いずれの温度の場合も 0°と 180°の時(ラインに対して直線偏光の向きが平行の時)に±1 次光の回折効率が最大となった。このことから各温度で作製された L&S パターン内の P6CiM 分子はラインに対して平行に配向していることが分かった。

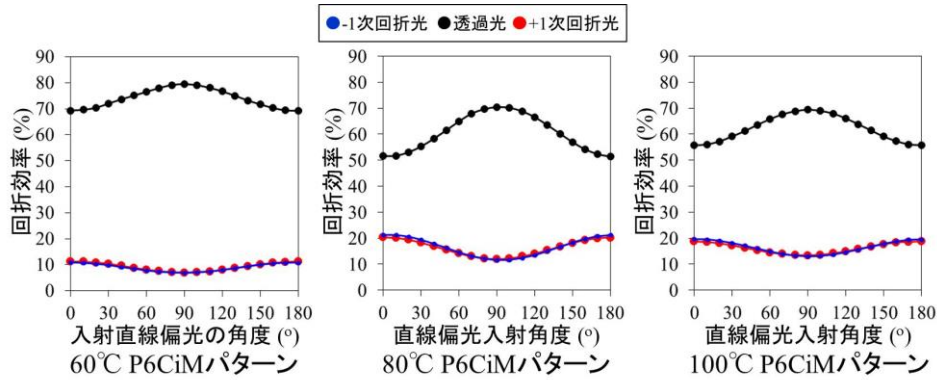


図6 各温度で作製した P6CiM パターンの回折効率

以上の結果、ナノインプリントグラフォエピタキシーによって P6CiM 分子は配向し、分子配向を有する微細液晶構造物を作製できることが分かった。ただ、P6CiM の場合、同じ条件でナノインプリントグラフォエピタキシーを行ってもきれいに配向する場合と配向しない場合があり、今後その原因について研究を進める予定である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究は分子配向を有する微細構造物を作製するプロセスであるナノインプリントグラフォエピタキシーの基礎研究である。そのため、すぐにデバイス応用される技術ではなく、現時点では生活や産業へ波及することは難しいと考えている。しかしながら、ナノインプリントグラフォエピタキシーに関する研究を進めることで、分子配向特性と微細構造物特性を融合させ、新しい物性や機能性を見出せる可能性があり、その結果として新デバイス作製プロセスとして昇華される可能性は十分にある。また、材料として液晶材料を用いて評価を進めているが、今後、ナノインプリントグラフォエピタキシーによって新たな液晶材料活用法や新物性を見出すことが出来れば、液晶材料をディスプレイ以外のデバイス応用へ展開する道が切り拓ける可能性があると考えている。そのため、今後も様々な情報を取り入れながらナノインプリントグラフォエピタキシーに関する研究を継続する予定である。