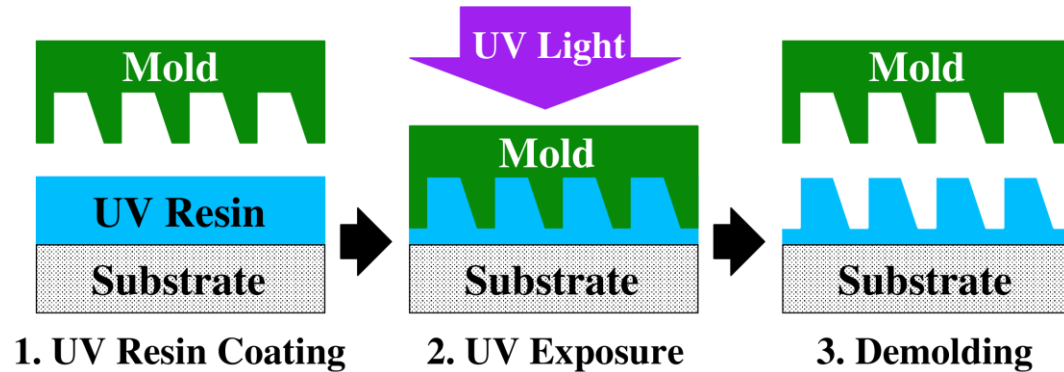


# 硬化収縮と熱変形に起因する UVインプリント転写誤差の 数値シミュレーション

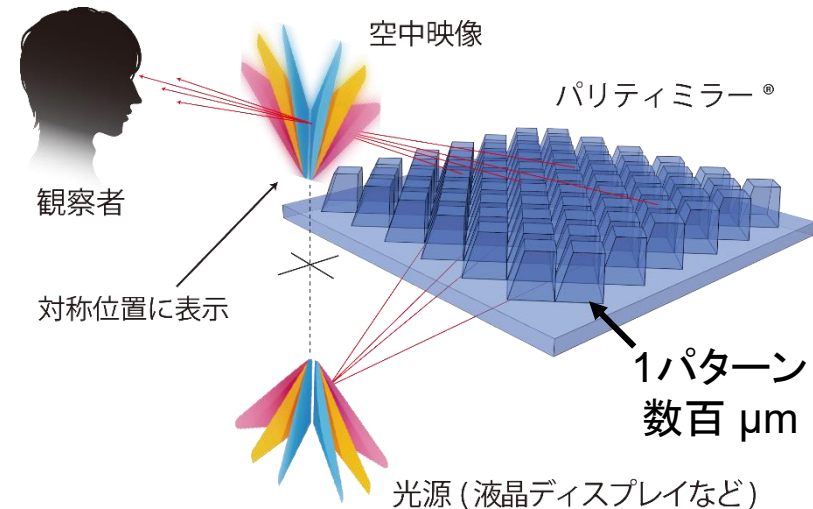
大西 有希, 山下 龍之介, 天谷 賢治 (東京工業大学)  
平井 義彦 (大阪府立大学)

# 研究背景

- UVインプリントは低コストかつ高スループットな微細構造物の製造方法として知られている。
- 近年、マイクロミラーアレイといった**高精度な表面形状**が要求される微細光学デバイスの製造方法としても採用が進んでいる。



## UVインプリントの基本的なステップ

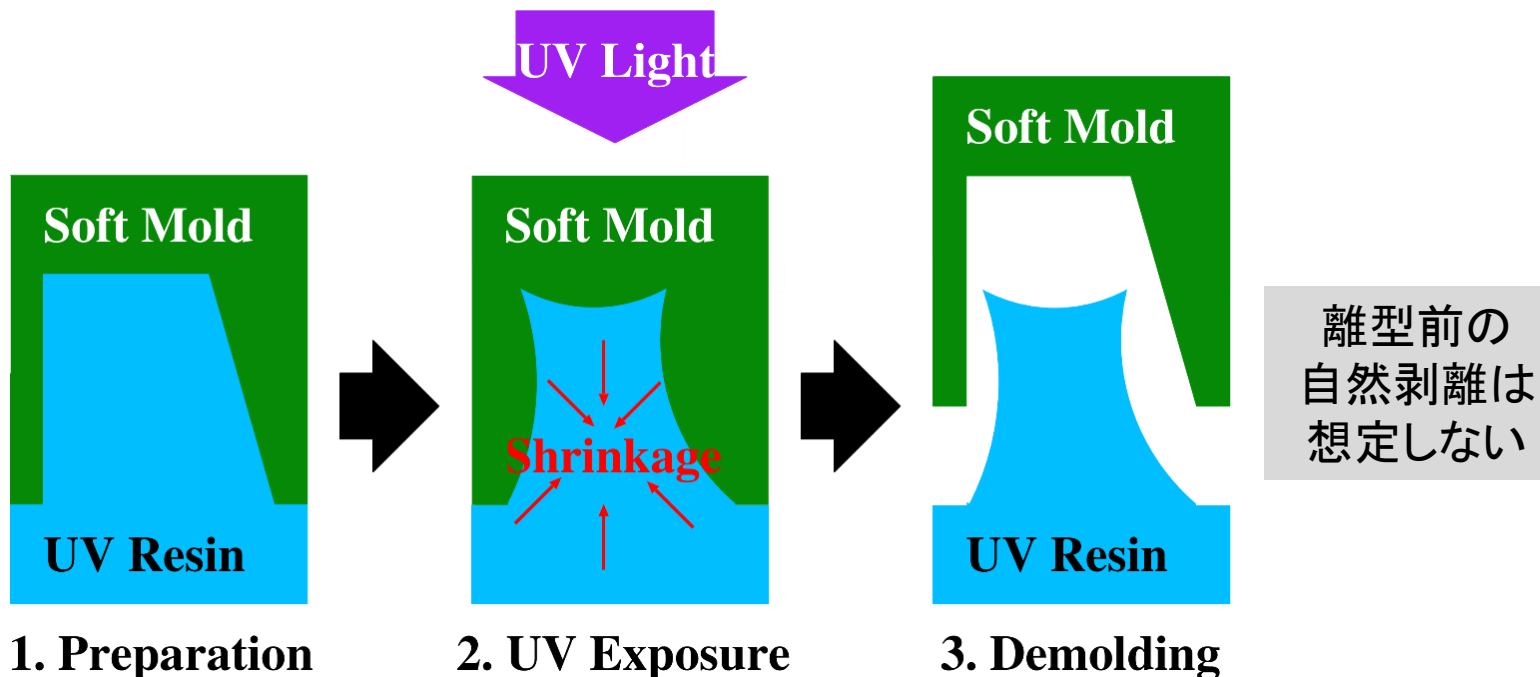


## 空中ディスプレイ用 マイクロミラーアレイの動作原理

<https://shinkachi-portal.smrj.go.jp/en/webmagazine/qriii/>

# 問題点 1

- PDMSの様な比較的柔らかいモールドを使用すると、インプリント中にUVレジンが**数%のUV収縮**を起こすため、予期せぬ**表面湾曲**が生じてしまう。

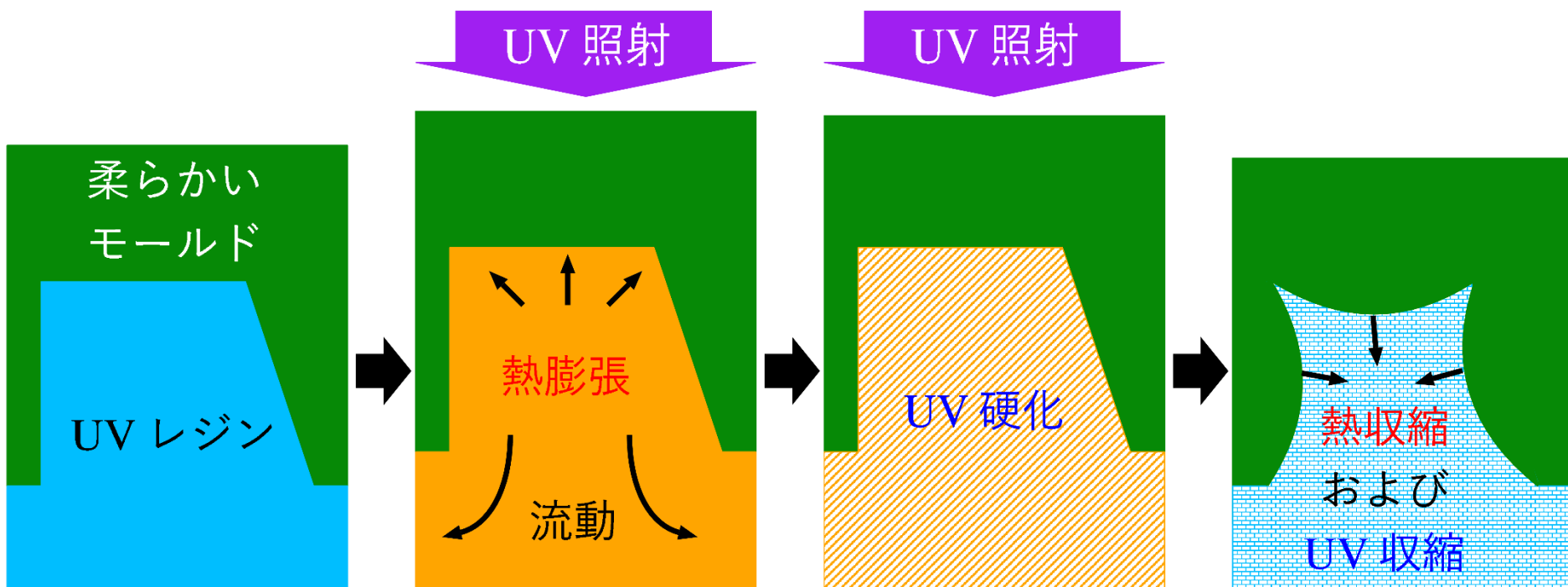


## UV収縮による表面湾曲の発生メカニズム

光学部品の場合、この表面湾曲は転写誤差として許容できない。

# 問題点2

- 問題点1に加えて、**反応熱による熱変形**が無視できない場合、**より大幅な表面湾曲**が生じてしまう。



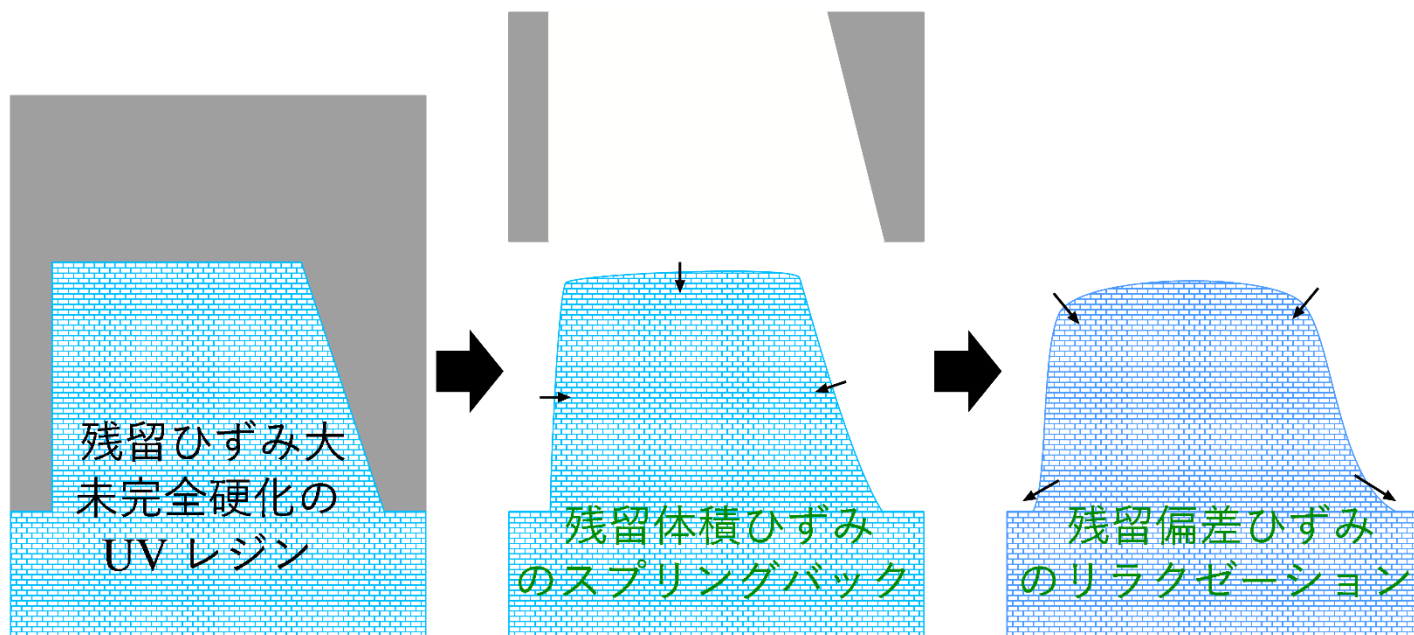
## UV収縮 + 熱変形による表面湾曲の発生メカニズム

実際、カチオン系UVレジンの中には、**数%UV収縮 + 数%の熱変形**を起こす物があり、表面湾曲は相当に大きくなってしまふ。

# 問題点 3

■ さらに、下記の様な場合、**スプリングバックとリラクゼーション**の影響により最終的な**表面がさらに湾曲**し得る。

- 離型前のUVレジンに大きな残留ひずみがあった。
- 離型のタイミングを早くし過ぎた。



## スプリングバックとリラクゼーションによる表面湾曲の発生メカニズム

スプリングバックとリラクゼーションは  
モールドの硬い/柔らかいに関わらず生じ得る。

# 問題点 (まとめ)

「柔らかいモールド」と「反応熱の大きいUVレジン」を用いて「高スループット製造」を試みると、

1. UV収縮
2. 熱変形
3. スプリングバックとリラクゼーション

の3つの影響により転写誤差が生じる。

これらの現象を数値解析で予測したいが、UVインプリントの転写誤差(≒変形)を再現する数値モデリング手法が確立されていない。

※注※

- 上記以外にも充填不良, 硬化不良, 離型不良など様々な転写誤差要因がありますが, 本研究では上記3つのみを考慮します。
- 連続体近似が成り立つ範囲を対象としており, 分子動力学が必要なサイズ(ザックリ100 nm未満)は対象外です。

## UV収縮や熱変形等の影響を考慮した UVインプリントの変形解析手法の確立

### 発表目次:

- 着想(提案手法の基本アイデアの紹介)
- 実験(UVレジンの機械的特性の測定結果の紹介)
- 手法(提案手法の概要と物性同定結果の紹介)
- 結果と考察(マイクロミラーアレイを例に検証結果の紹介)
- まとめ

# 着想

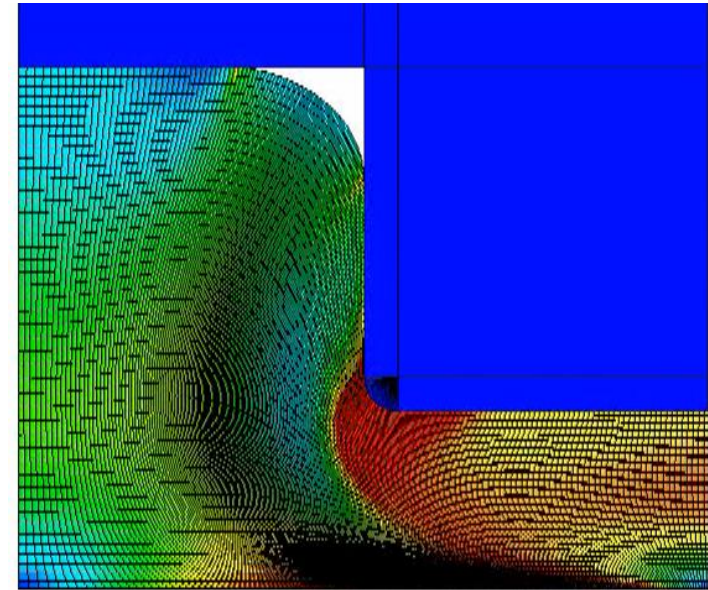


# 類似の既存手法

UVインプリントと似たプロセス「**熱インプリント**」の数値モデリング手法は既に提案されている。

## 熱インプリントの数値モデリング手法

- 樹脂は**熱粘弾性構成モデル**
  - 熱変形: 熱膨張係数
  - せん断挙動: 粘弾性体 (一般化Maxwellモデル)
  - 温度依存性: 時間-温度換算則 (WLF則)
- 大変形**有限要素法(FEM)**で解析。



熱インプリント解析例

### 本研究の着想

同様のアプローチで**UVインプリント**解析も実現できるのではないかと？

# 提案手法の基本アイデア

UVレジンの数値モデリングにおける最大の難所：  
液体から固体への相変化を含む現象である。

相変化は正面から捉えず，硬化前のUVレジンは流体ではなく究極に柔らかい熱粘弾性体（固体）であると考ええる。



■ 熱インプリントの熱可塑性樹脂とのアナロジーに着目：

- ① UV反応進行 ⇒ 温度低下
- ② UV硬化 ⇒ 冷却固化
- ③ UV収縮 ⇒ 冷却収縮

← UVレジンを「仮想的に冷やす」と考える。

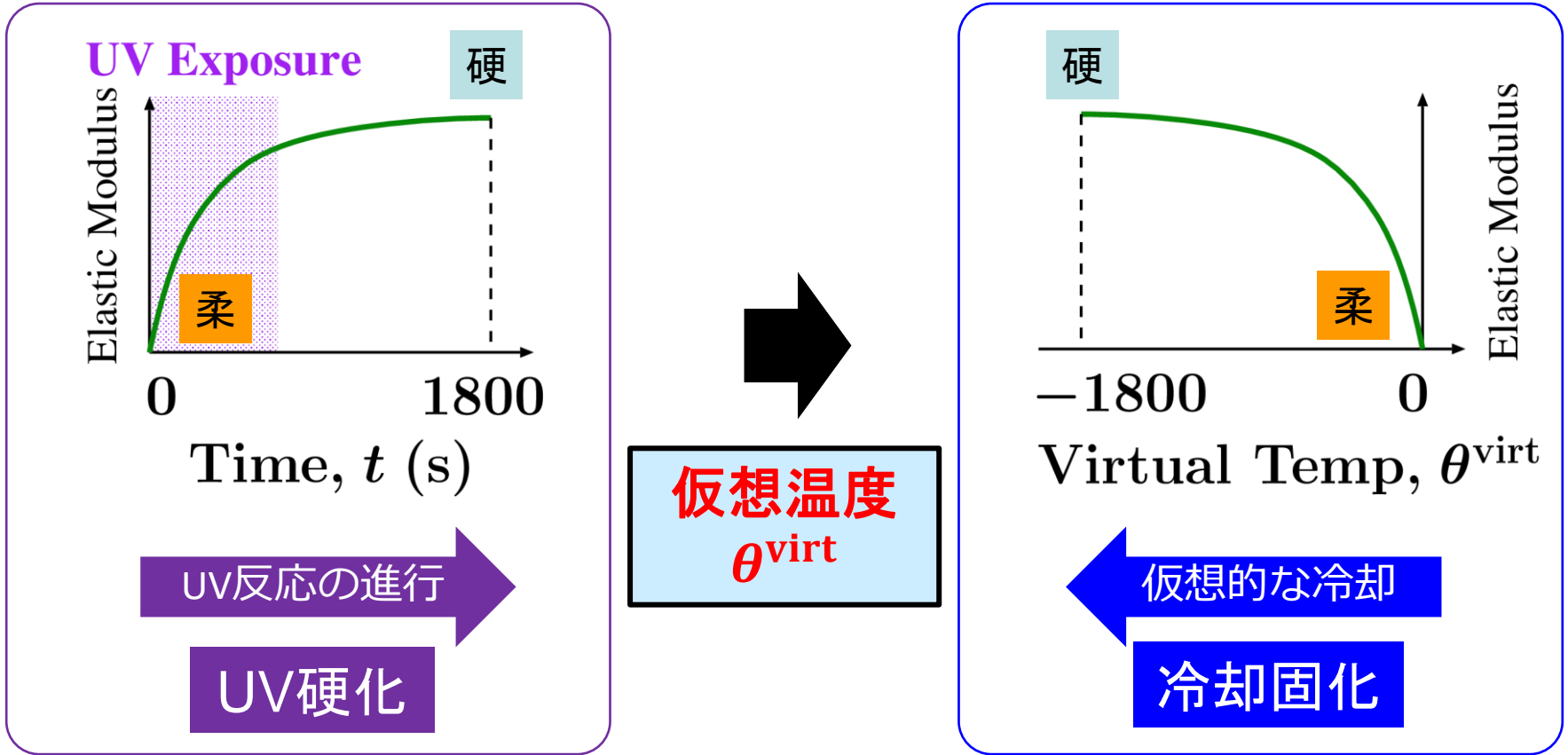
■ 仮想的に冷やすため、「**仮想温度**」の概念を導入する。



熱インプリントの数値モデリング手法に帰着。

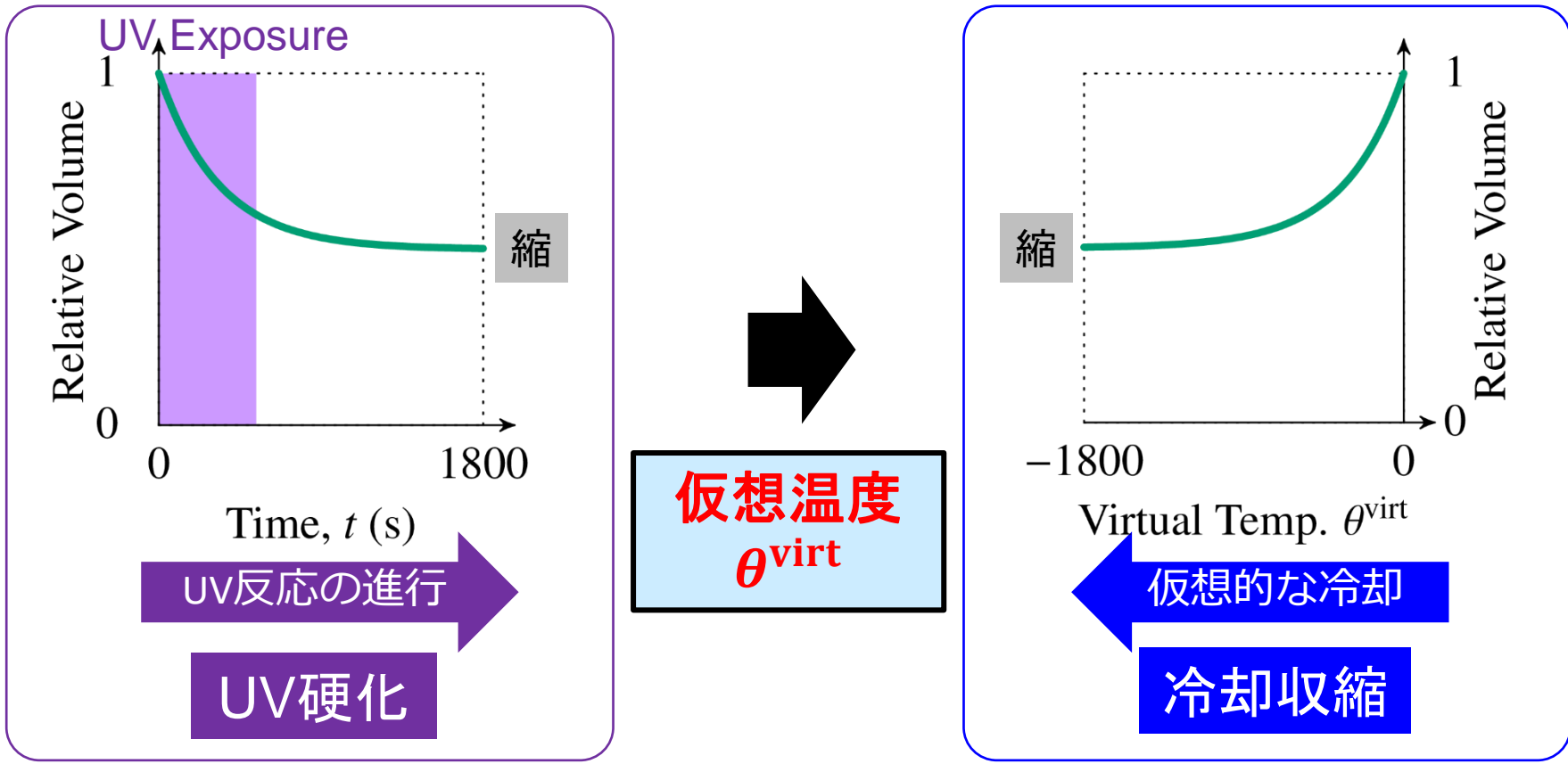
# 仮想温度を用いた現象の置き換え

- ① 「UV反応進行⇒温度低下」の置き換え  
UVレジン**を仮想的に冷やす**ため、**硬化進行の尺度として仮想温度  $\theta^{virt}$**  というパラメータ(ただし、 $\theta^{virt}(t)$  は単調減少)を導入。
- ② 「UV硬化⇒冷却固化」の置き換え ( $\theta^{virt}(t) = -t$  の場合)



# 仮想温度を用いた現象の置き換え (続き)

## ③ 「UV収縮⇒冷却収縮」の置き換え



※注※

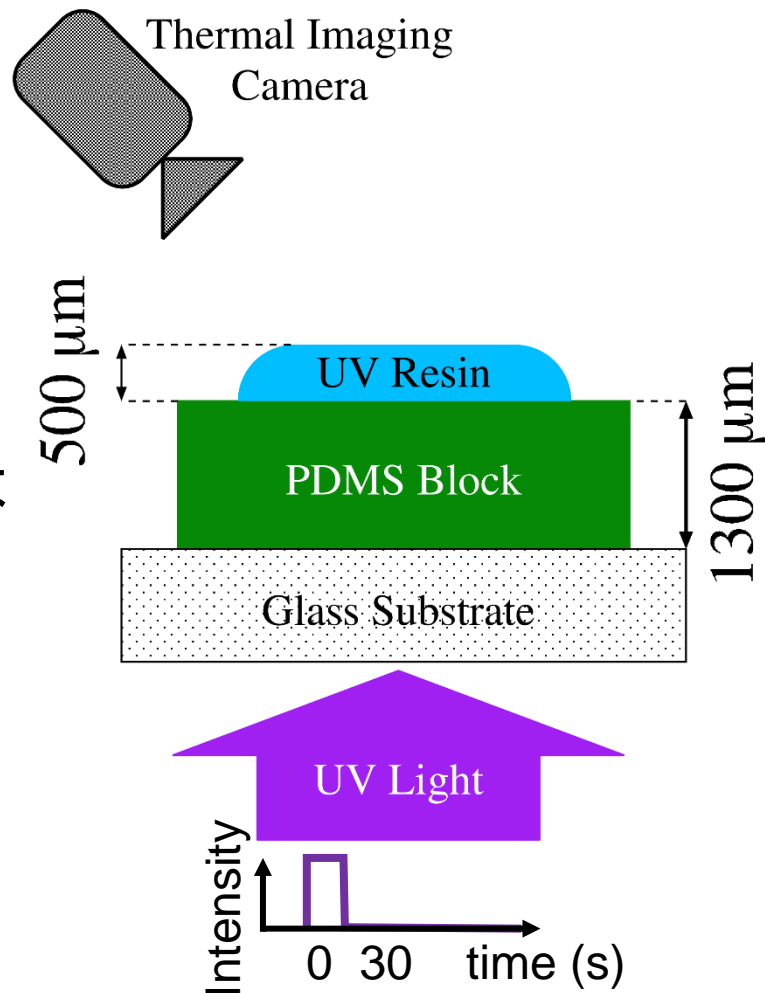
仮想温度はあくまで仮想的な量であり，単位は無く，-273以下の値も取りうる。

# 実験

# レジン温度測定実験

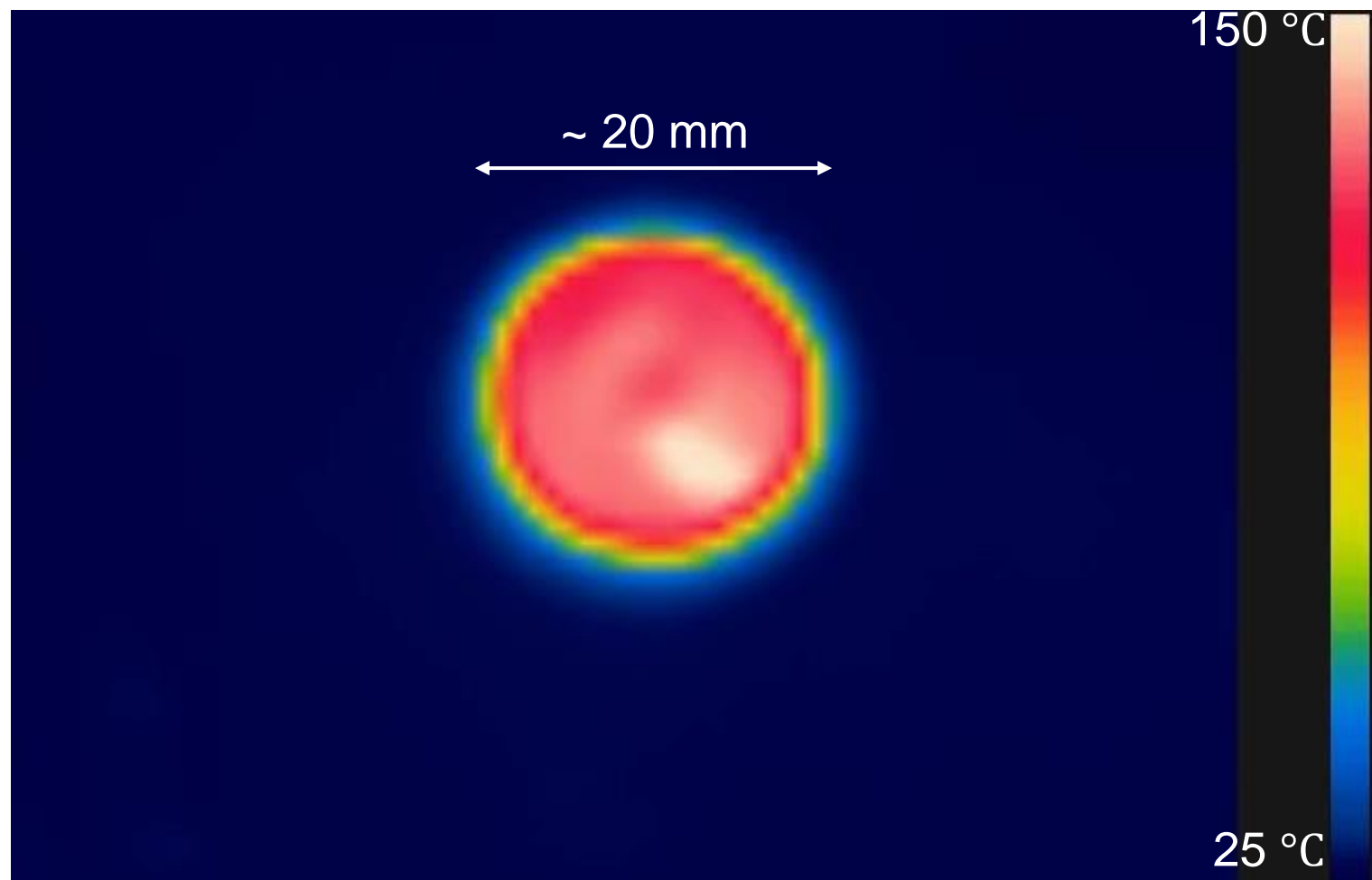
## 概要

- ガラス基板の上にPDMSブロックを載せ、その上にUVレジンを滴下.
- 下面側からUV光を照射.
- 上面側からサーモグラフィで撮影し、温度を測定.
- UVレジンやブロックの材質と厚さ, UV光源の波長・強度・照射時間等は検証用ミラーアレイの実成形と同一.
  - カチオン重合型UVレジン
  - ヤング率 5 MPaの硬質PDMS
  - 365 nmの単色UV-LED面光源
  - 50 mW/cm<sup>2</sup>で30秒照射.



# レジン温度測定実験

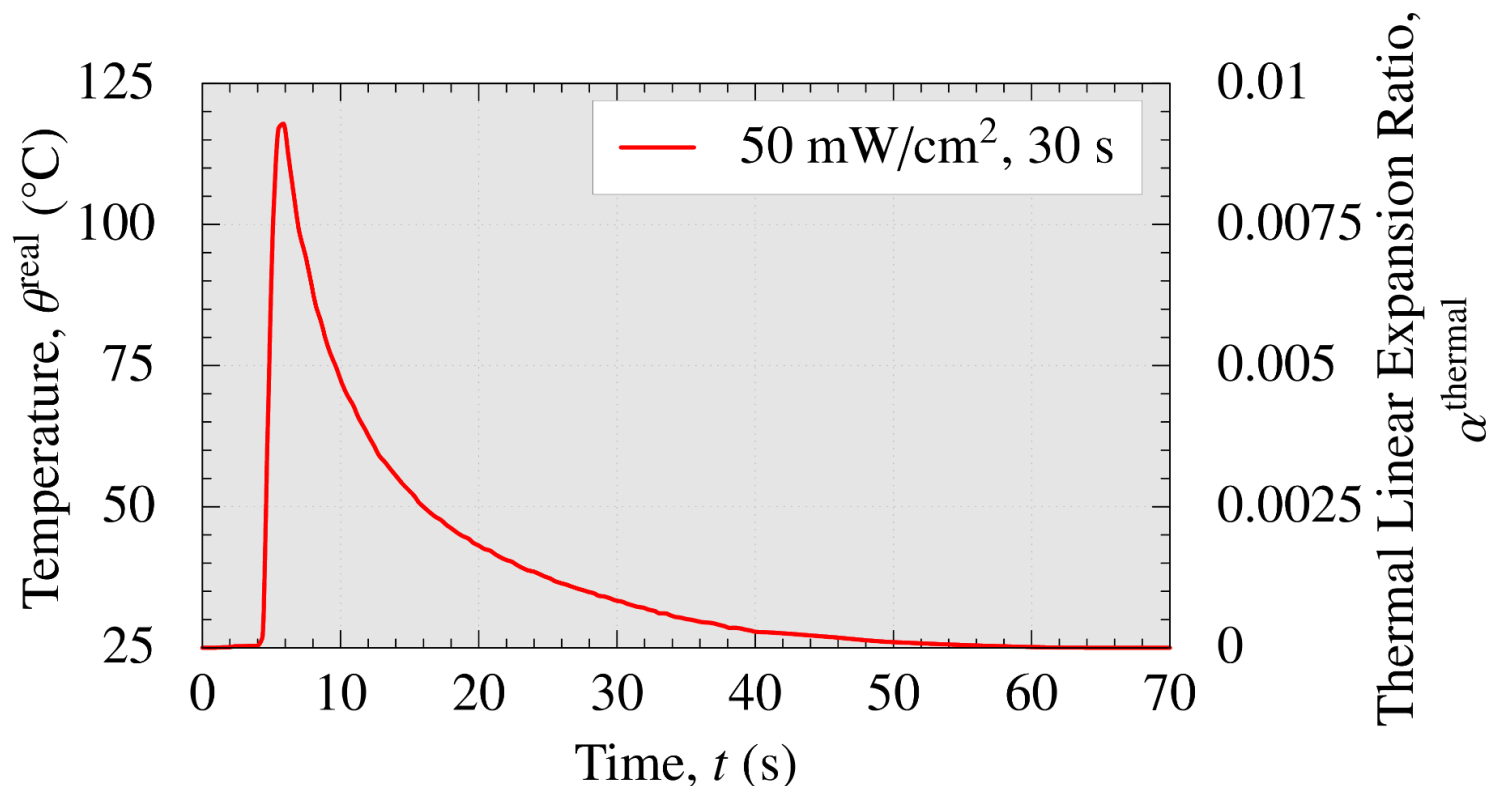
温度撮影結果の一例 ( $300 \text{ mW/cm}^2$  で30秒照射)



照射開始から約6秒後に最高温度(150°C超)に達し、  
徐々に室温に戻ってゆく様子が見て取れる。

# レジジン温度測定実験

## 温度と線熱膨張の時刻歴(50 mW/cm<sup>2</sup>で30秒照射)



※別実験より, 線熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-4}$  [1/K]であることを利用.

100 K弱の温度上昇により, 照射から約6秒後に1%弱の線熱膨張(体積膨張で3%弱)を起こしている.

※注※ 一般的なUVレジジンの温度上昇はもっと小さい.



# UV収縮/複素せん断弾性率測定実験

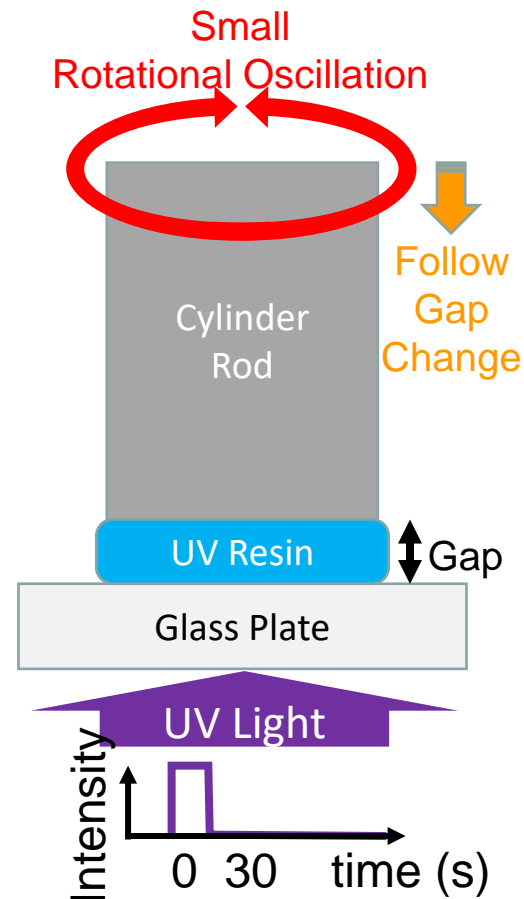
## 概要

- 回転型動的粘弾性試験(レオメータ試験)
- UVレジンにUV光を照射しながら**微小回転振動**を与える。
- ギャップ長さの変化から, **UV収縮**の時間変化も測定。
- **温度と回転振動数を様々に変化**させて**複素せん断弾性率**の時間変化を測定。
- レジン温度は温調と金属製ロッドにより一定に保たれる。
- UV照射条件は実成形と同一(50 mW/cm<sup>2</sup>で30秒照射)。
- UV照射が終わっても「暗硬化」により硬化および収縮が継続する点に注意。



***Anton Paar MCR series***

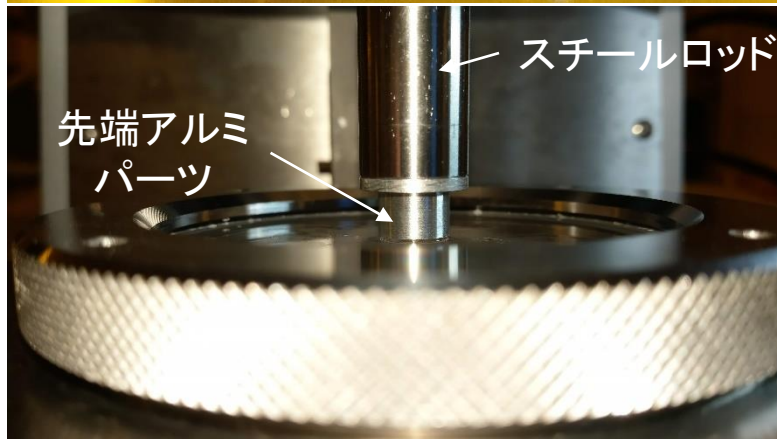
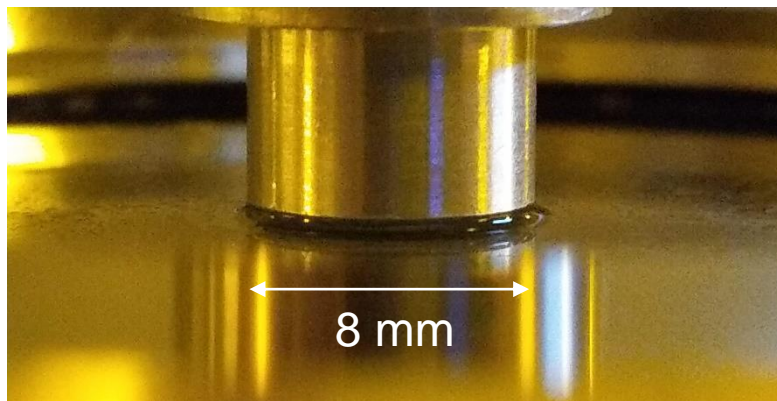
<https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rheometer-mcr-102-302-502/>



# UV収縮 / 複素せん断弾性率測定実験

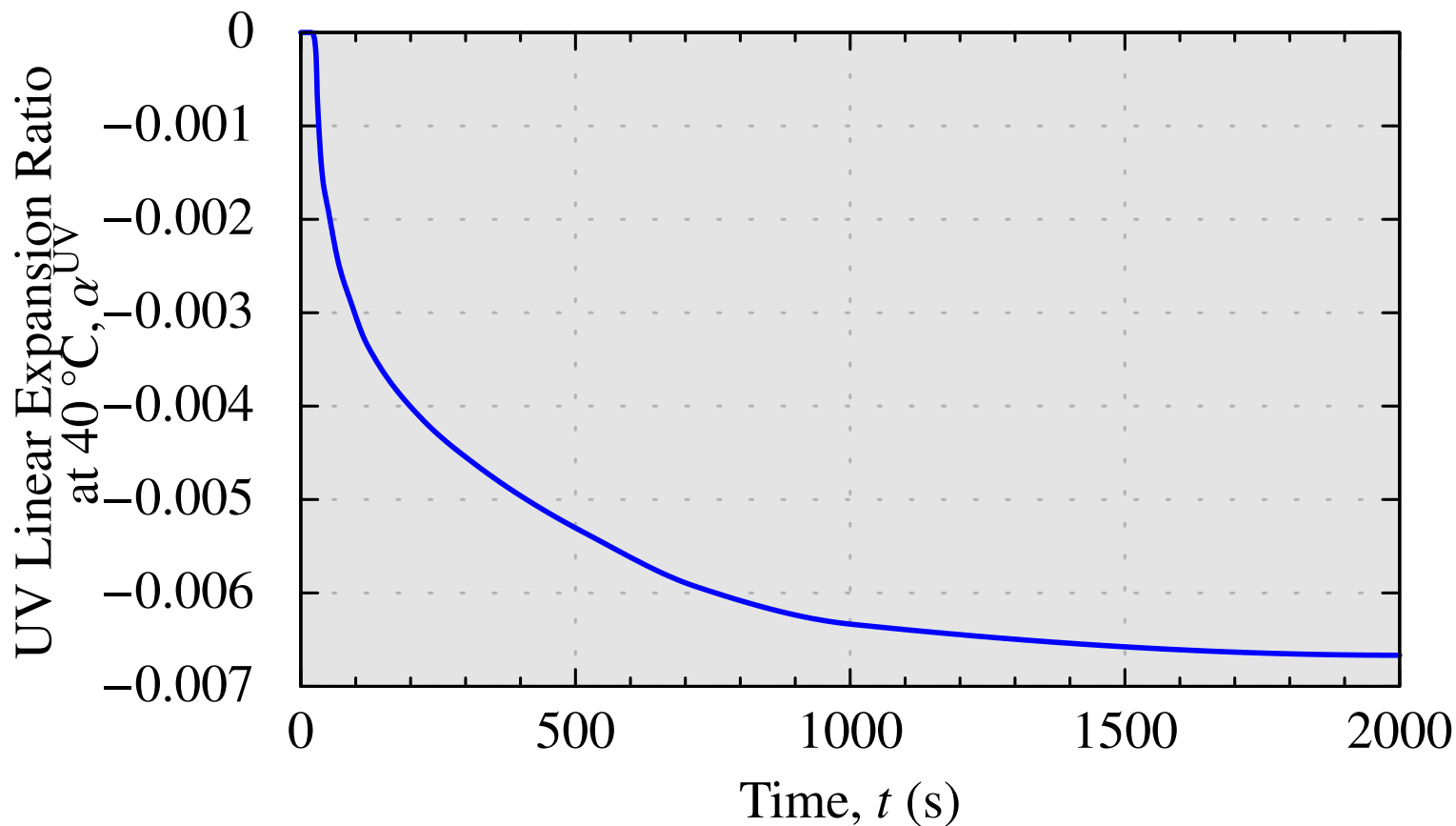
## 写真(金属製ロッドとUVレジ)

- ガラス板にUVレジンを滴下.
- 金属製ロッドを下ろし, 余分なUVレジンを拭き取り, ガラス板との間にUVレジンの薄膜(0.5 mm)を作成.
- 試験は温調用カバーをセットした状態で実施.



# UV収縮 / 複素せん断弾性率測定実験

UV収縮の測定結果 (温度は40°C固定, 振動数非依存)



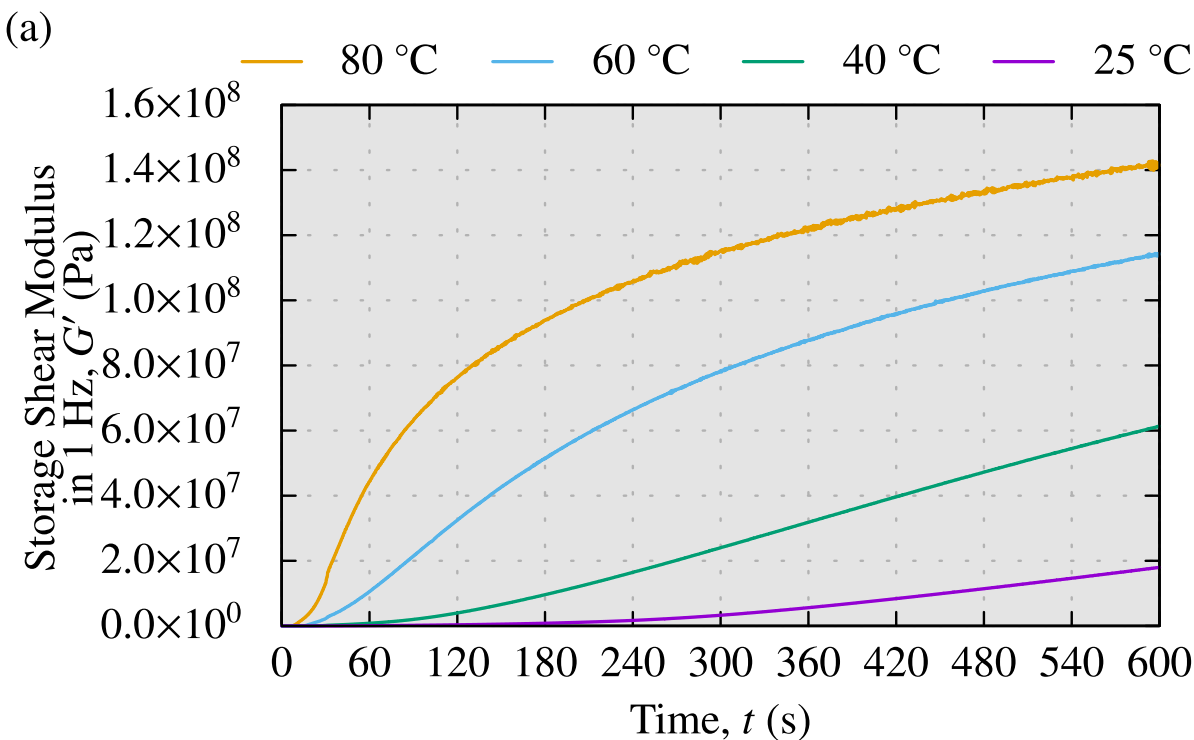
最終的に約0.7%のUV線収縮 (体積収縮で約2%) を起こしている.

※注※ 一般的なUVレジンの収縮はもっと大きい.

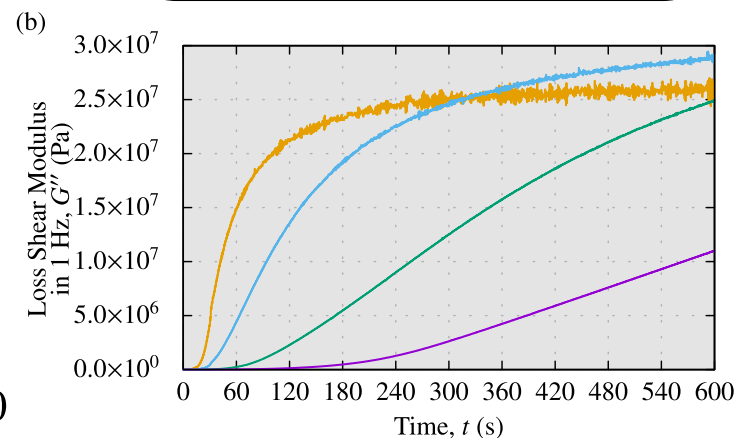
# UV収縮 / 複素せん断弾性率測定実験

## 様々な温度での複素せん断弾性率測定結果 (振動数は1 Hz固定)

左図: 貯蔵弾性率 $G'$ , 右図: 損失弾性率 $G''$



正弦波の強制変位を与えると荷重の位相が遅れる。  
貯蔵弾性率が硬さを意味し、損失弾性率が粘さを意味する。



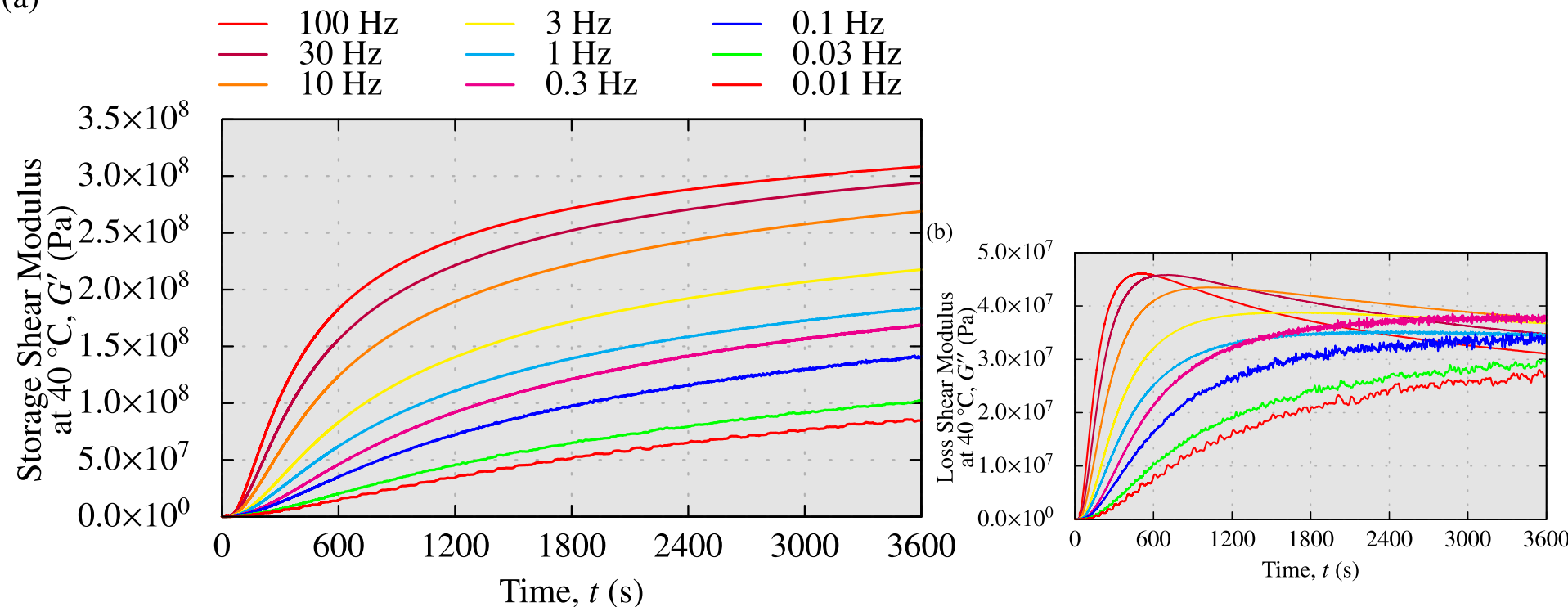
温度が上がると、早く硬化する様子が見て取れる。  
⇒ 温度依存の反応速度定数を同定出来そう。

# UV収縮 / 複素せん断弾性率測定実験

## 様々な振動数での複素せん断弾性率測定結果 (温度は40°C固定)

左図: 貯蔵弾性率  $G'$ , 右図: 損失弾性率  $G''$

(a)



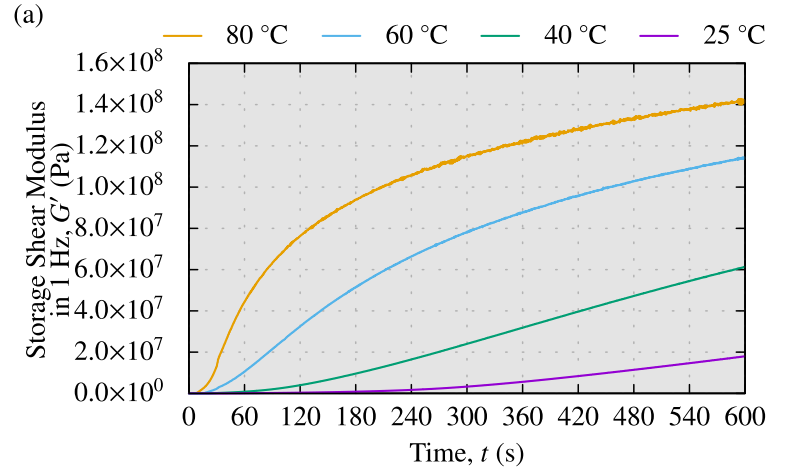
振動数が上がると、貯蔵弾性率が大きくなる様子が見て取れる。  
⇒ 一般化MaxwellモデルのProny級数および  
時間-(仮想)温度換算則を同定出来そう。

# 手法

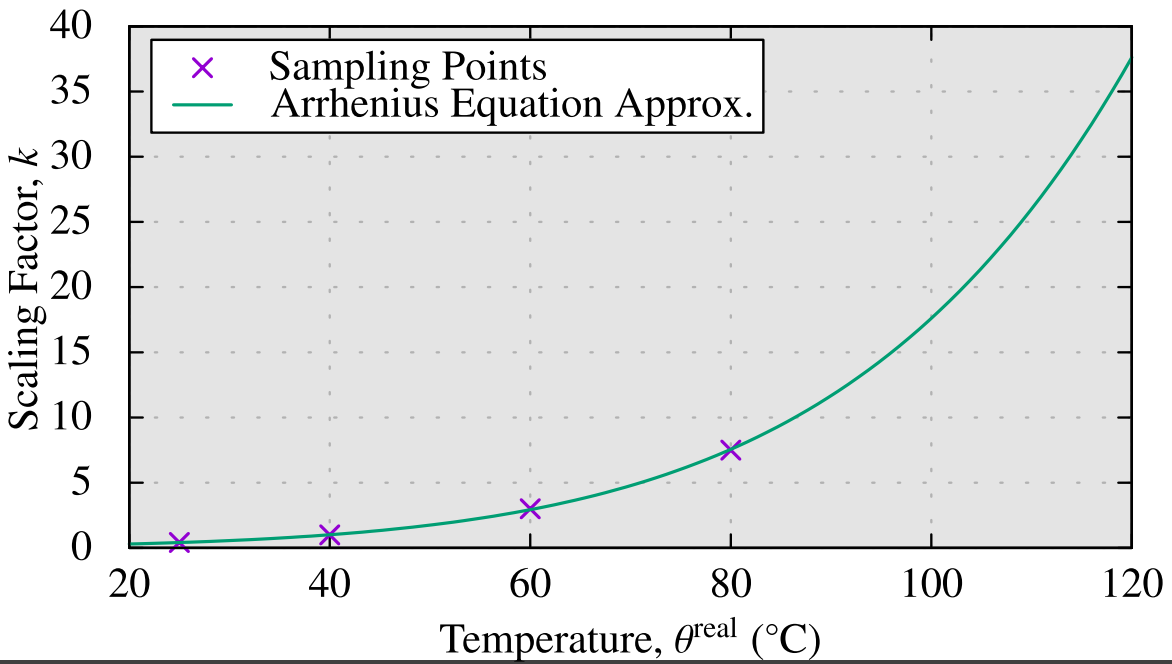


# アレニウス定数の同定

- 先述の様々な温度での複素せん断弾性率の時間変化図(右図)から、反応速度定数 $k(\theta^{\text{real}})$ が同定できる。ただし、 $40^{\circ}\text{C}$ を基準温度( $k = 1$ )とした。
- 反応速度論に基づき、**アレニウスの式**でフィッティングし、アレニウス定数( $C_1, C_2$ )を求める。



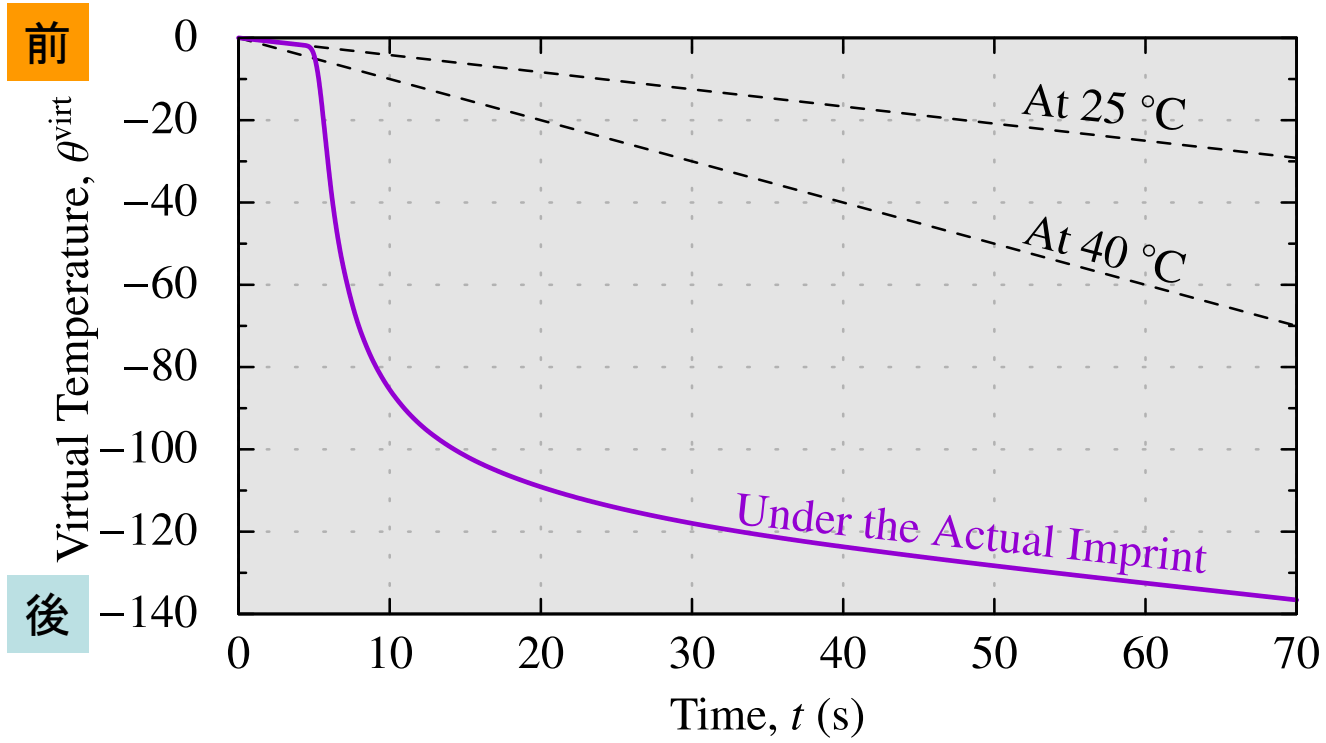
$$k(\theta^{\text{real}}) = C_1 \exp(-C_2/(\theta^{\text{real}} + 273.15))$$



# 仮想温度時刻歴の設定

- UV照射前( $t \leq 0$ )の仮想温度 $\theta^{\text{virt}}$ をゼロとする.
- 基準温度(40°C)下の仮想温度時刻歴を $\theta^{\text{virt}}(t) = -t$ と置く.
- UV照射後はその瞬間の反応速度 $k(t)$ に従って次式の通り $\theta^{\text{virt}}(t)$ を単調減少させる. これがUV硬化反応の進行度を表す.

$$\theta^{\text{virt}}(t) \equiv \int_0^t -k(\theta^{\text{real}}(t)) dt$$

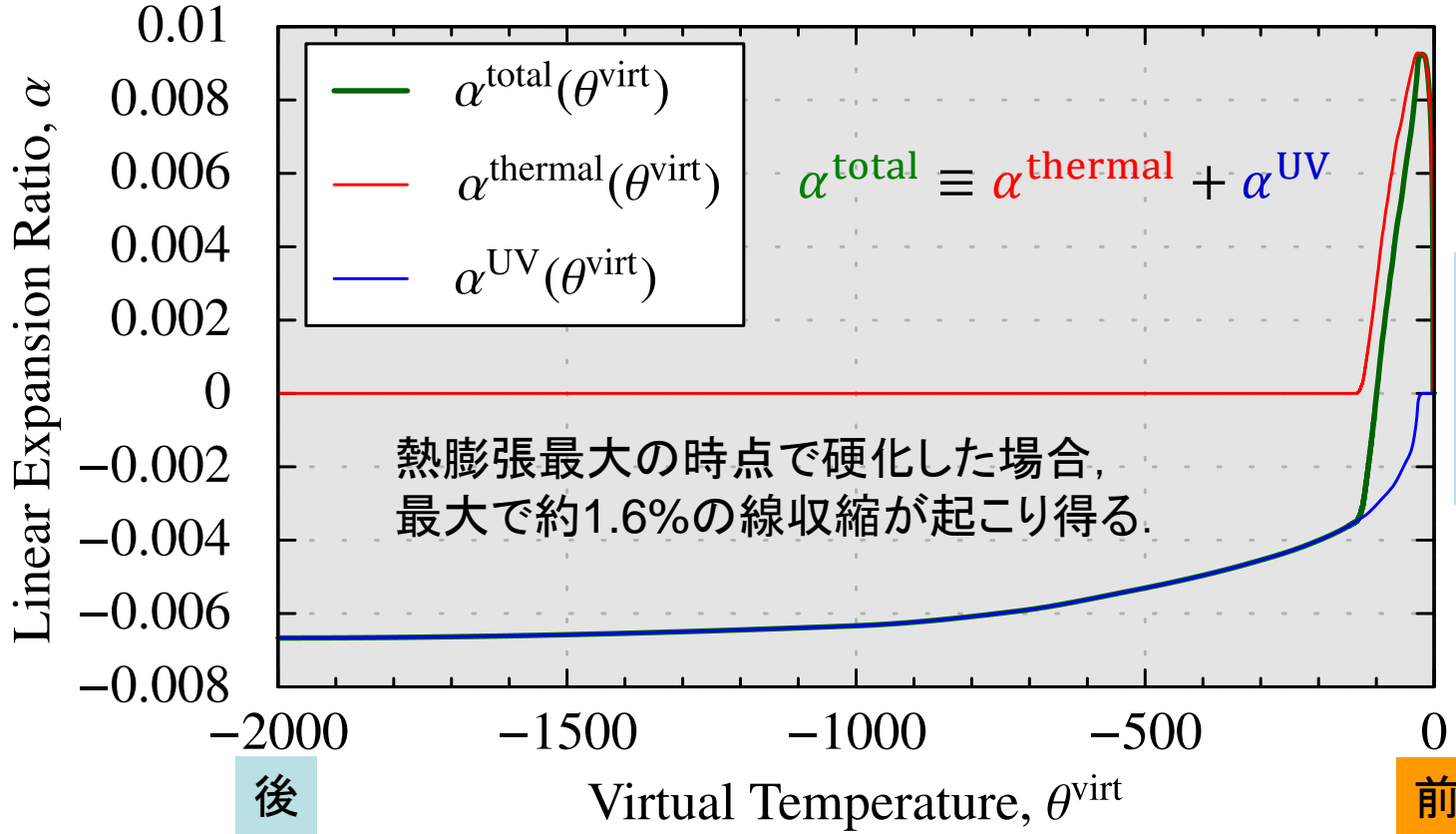


左の曲線を樹脂温度のテーブルデータとして与える.



# 仮想温度依存の膨張率の同定

- 先述の時間依存の熱変形およびUV収縮のグラフを仮想温度依存の形に変換する。つまり、横軸を時間 $t$ から仮想温度 $\theta^{virt}$ に変換する。
- 両者を合算したものが仮想温度依存のトータル膨張率となる。  
⇒ 熱変形とUV収縮を同時に考慮できる。



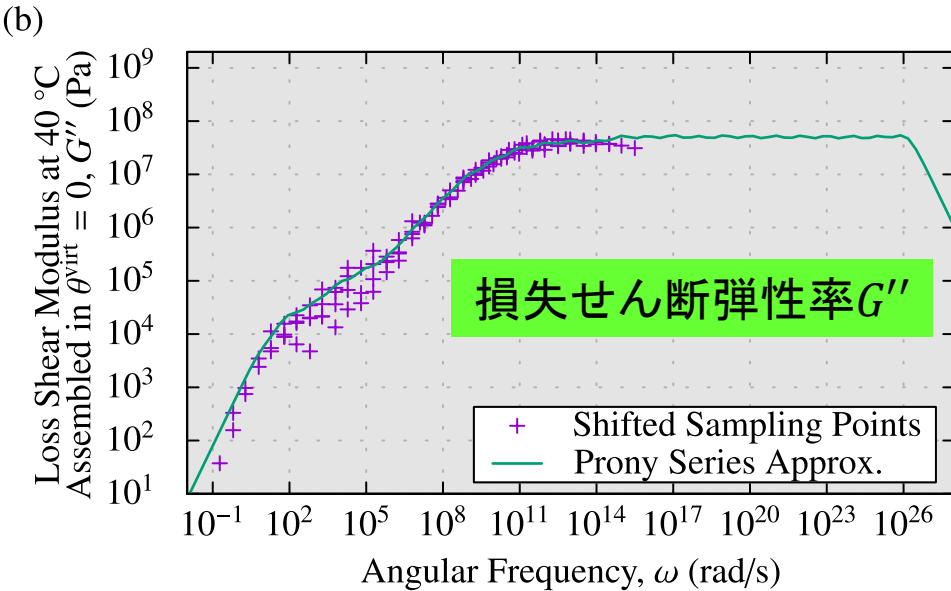
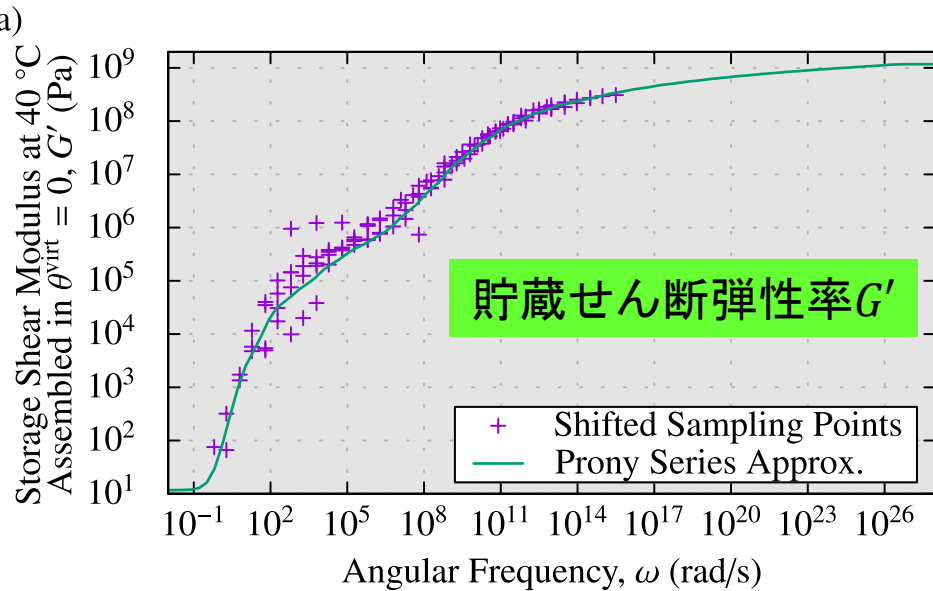
左の曲線を  
テーブル  
データで  
与える。

# 熱粘弾性特性の同定 (Prony級数)

- 基準温度(40°C)下での貯蔵/損失せん断弾性率のマスターカーブをProny級数でフィッティングし, Prony係数( $g_i, \tau_i$ )を同定してUVレジンの粘弾性特性とする.

$$G'(\omega) = G_\infty + G_0 \sum_i \left( g_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right)$$

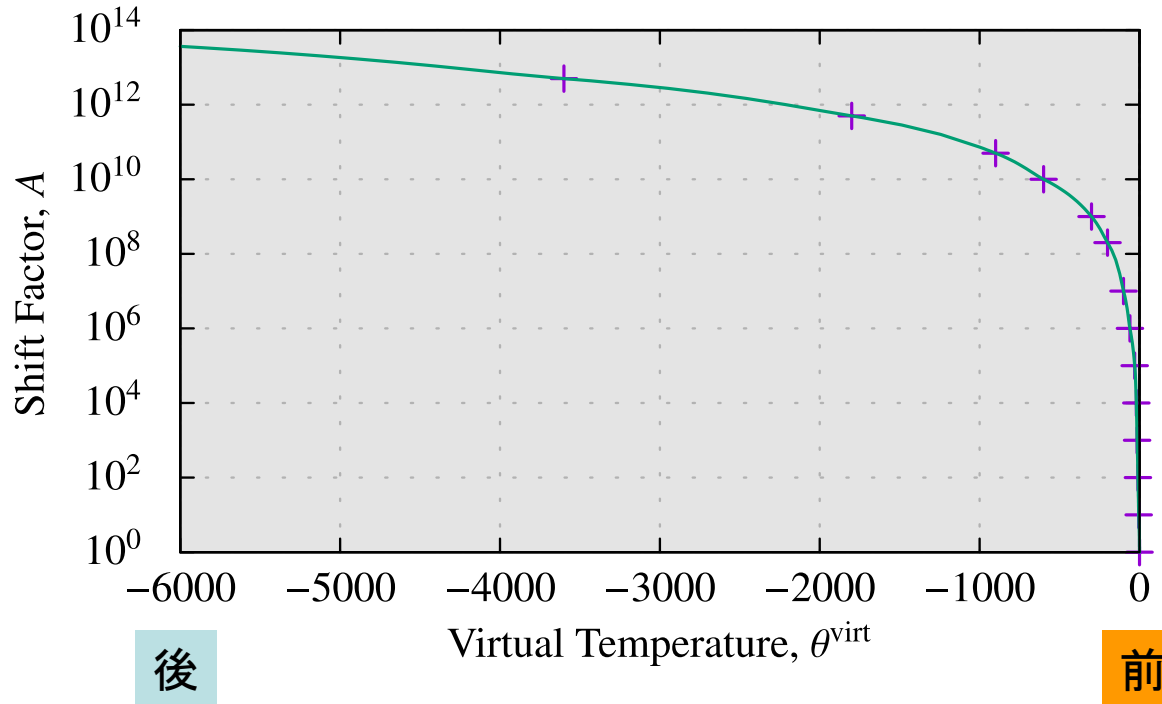
$$G''(\omega) = G_0 \sum_i \left( g_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right)$$



- 即時せん断弾性率 $G_0$ および体積弾性率 $K$ (一定)は完全硬化後のUVレジンをういて別途測定.
- 長期せん断弾性率 $G_\infty$ は妥当な値( $G_0 \times 10^{-9}$ )に定めた.

# 熱粘弾性特性の同定（時間－仮想温度換則）

- マスターカーブを作成する過程で得られる時間シフト量をフィッティングすることにより、**シフトファクター（時間－仮想温度換算則）**を同定し、UVレジンの粘弾性の仮想温度依存特性とする。



- 上記曲線はWLF則等の理論式には乗らないため、テーブルデータで与える。

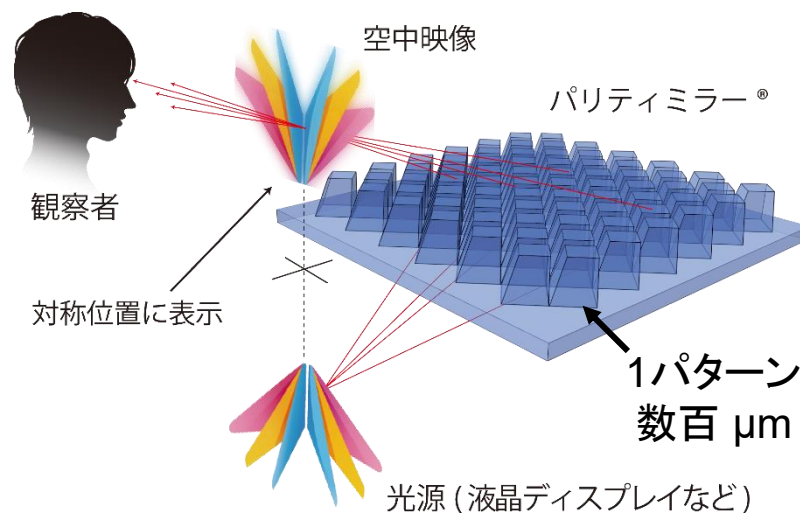
以上により、UVレジンのモデルパラメーター式が同定された。

# 結果と考察

# マイクロミラーアレイ成形解析

## 概要

- 空中ディスプレイ用のマイクロミラーアレイを対象.
- 繰り返し構造を持つことから、**パターン1個のみを解析対象**とし、周囲に**周期境界条件**を与える.
- パターンにUVレジンが充填された状態を初期状態とする.
- 汎用有限要素解析ソフトABAQUS/Standard 2017を使用.
- 要素には8節点六面体SRI要素(C3D8)を使用.



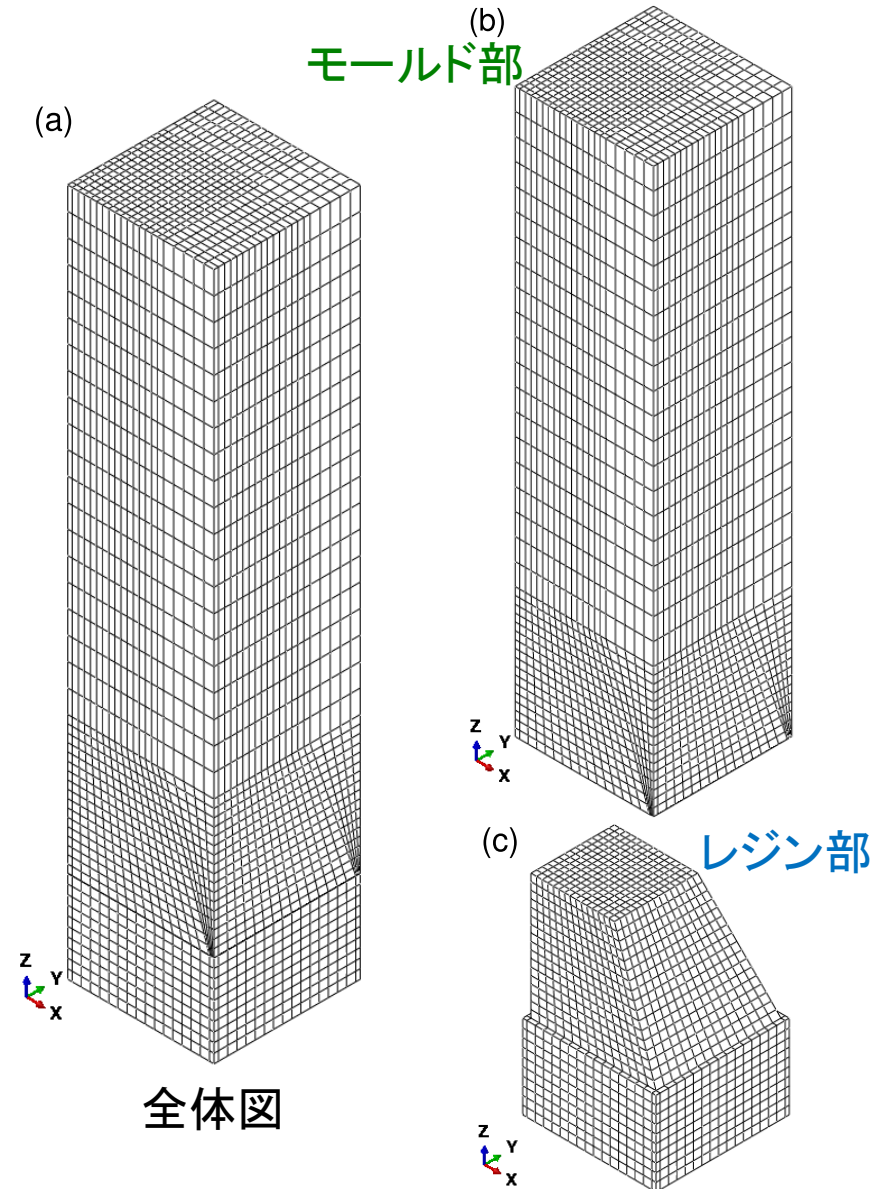
### マイクロミラーアレイの動作原理

<https://shinkachi-portal.smrj.go.jp/en/webmagazine/qriii/>

# マイクロミラーアレイ成形解析

## 概要

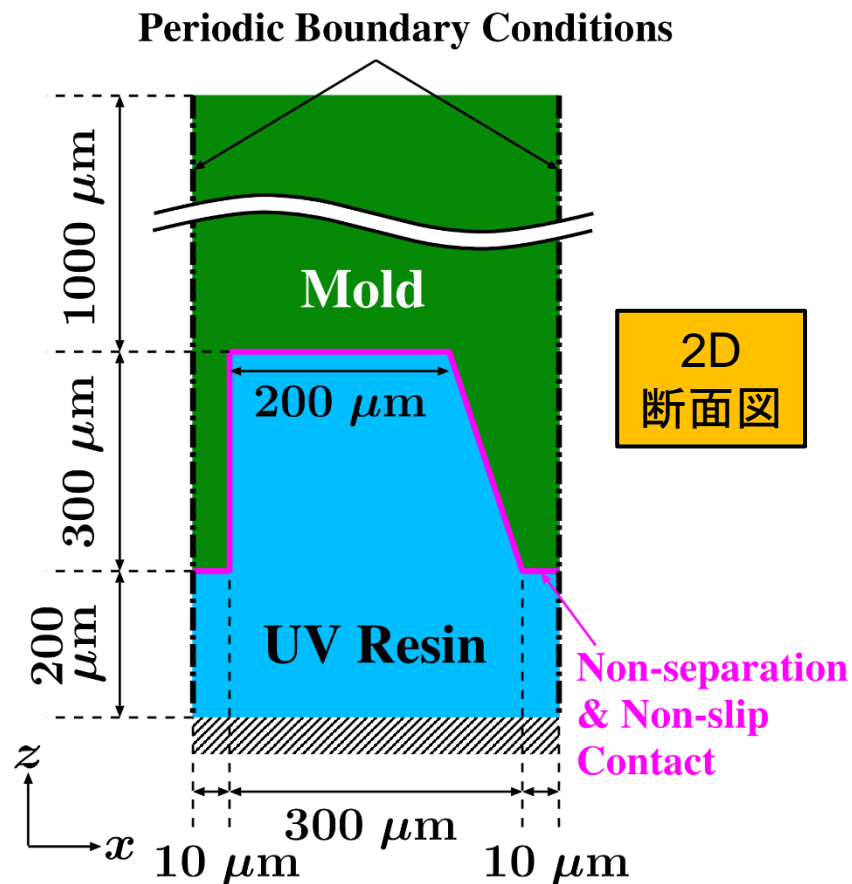
- 空中ディスプレイ用のマイクロミラーアレイを対象.
- 繰り返し構造を持つことから、パターン1個のみを解析対象とし、周囲に周期境界条件を与える.
- パターンにUVレジンが充填された状態を初期状態とする.
- 汎用有限要素解析ソフトABAQUS Standard 2017を使用.
- 要素には8節点六面体SRI要素(C3D8)を使用.



# マイクロミラーアレイ成形解析

## 成形解析のステップ

- **Step 1: 静止 (0 s)**
  - 重力を与えた静解析
- **Step 2: UV硬化/収縮 (500 s)**
  - 準静的解析
  - UVレジンの仮想温度を降下  
 $\theta^{\text{virt}} = 0 \rightarrow -312$
- **Step 3: 離型 (10 s)**
  - 準静的解析
  - 分離なし・滑りなし接触の除去
  - モールドを上方へ引き上げ
  - $\theta^{\text{virt}} = -312 \rightarrow -316$
- **Step 4: 暗硬化 (100000 s)**
  - 準静的解析
  - $\theta^{\text{virt}} = -316 \rightarrow -41164$



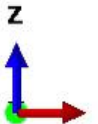
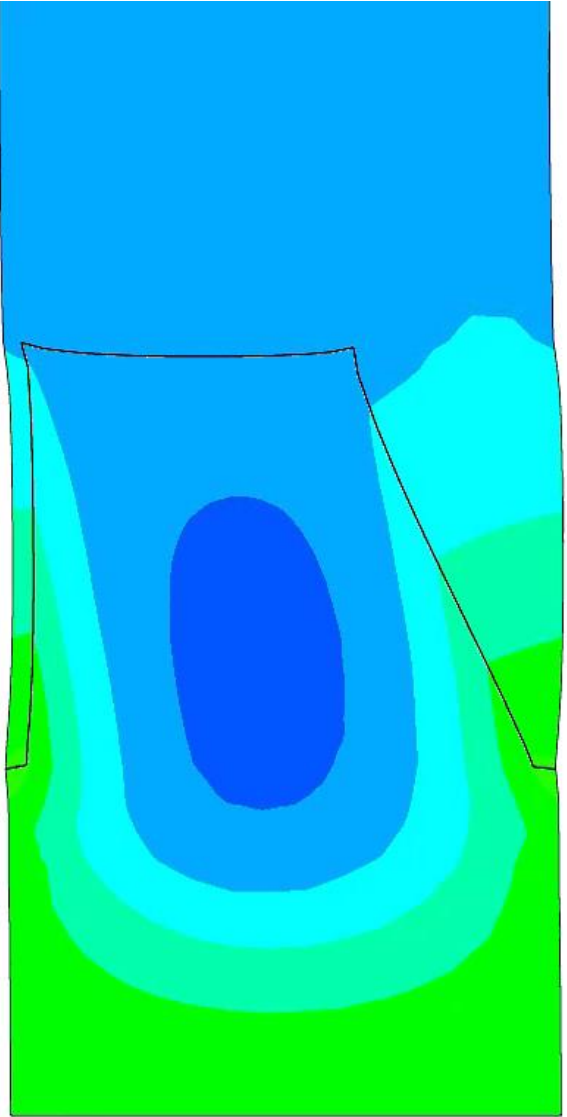
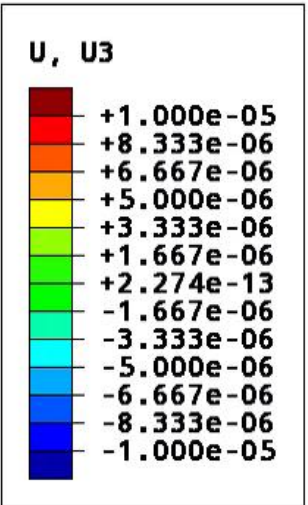
パート	割り当てる材料特性
モールド	Neo-Hooke超弾性特性
UVレジン	同定された熱粘弾性特性

# 解析結果

## 中央Y断面 における Z方向 変位分布 の時刻歴

変形倍率  
10倍表示

※注※  
時間の進み方が  
一定ではありません。



Step: step1  
 Increment 584: Step Time = 500.0  
 Primary Var: U, U3  
 Deformed Var: U Deformation Scale Factor: +1.000e+01

- 下記が確認できる.
1. 周期境界条件が正しく与えられている.
  2. UV照射直後 (t = 6 s) に熱膨張した後, 徐々に熱 + UV収縮してゆく.
  3. 収縮に伴うモールドの変形により湾曲が生じている.
  4. 離型直後 (t = 500 s) に体積ひずみが短時間にスプリングバックしている.

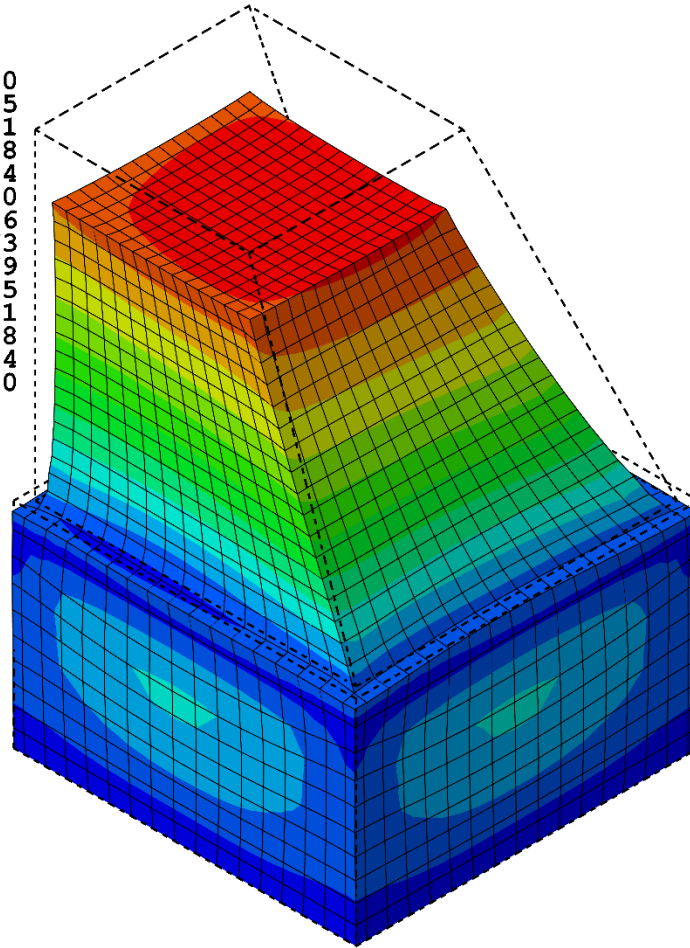
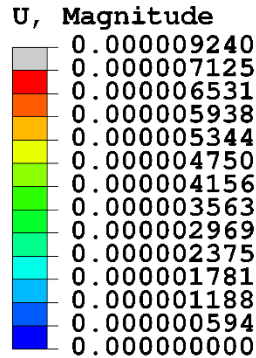


# 解析結果

## 最終変形状態

変形倍率  
10倍表示

黒点線は  
初期形状  
を表す。



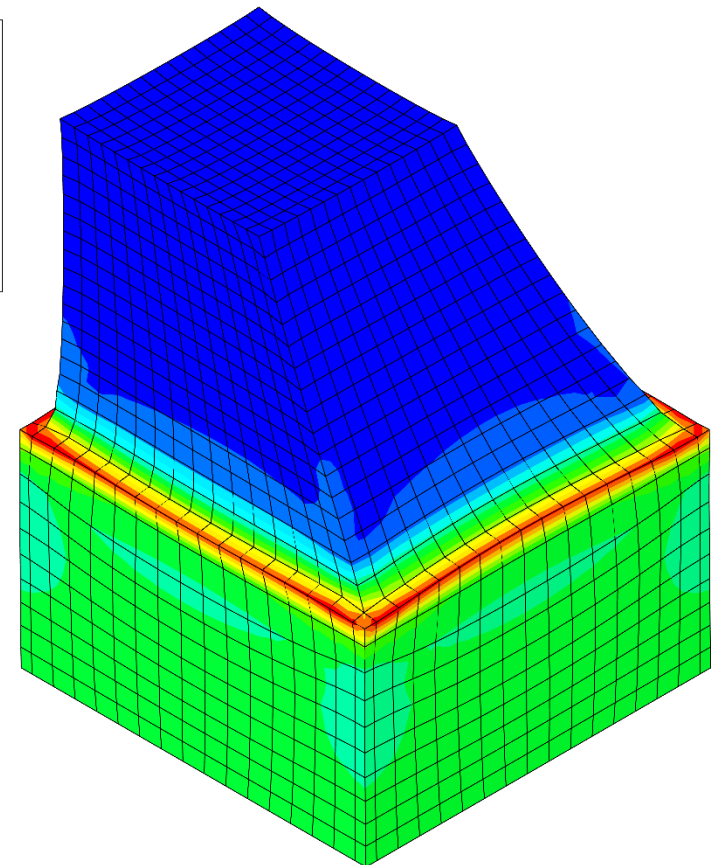
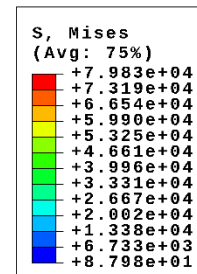
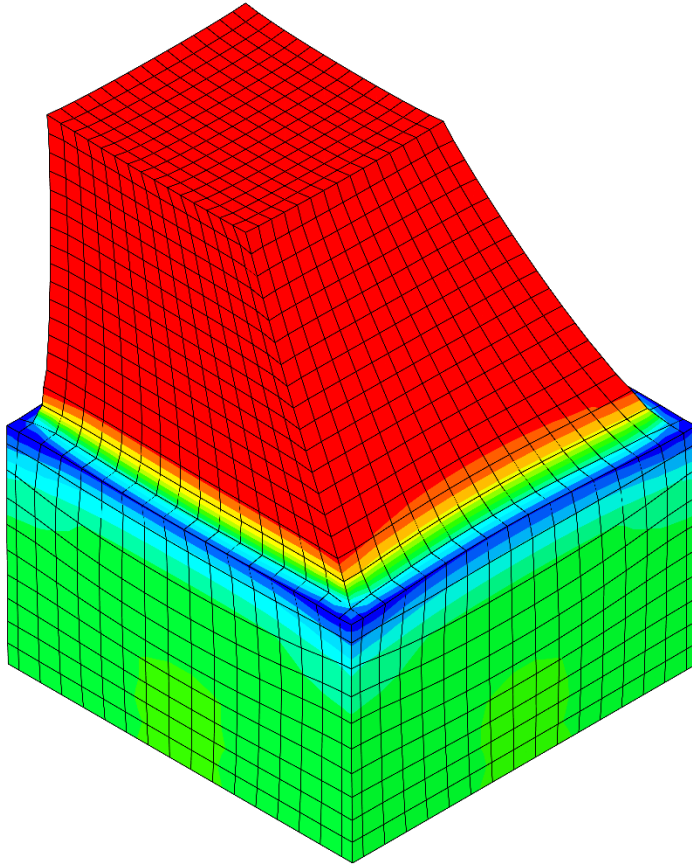
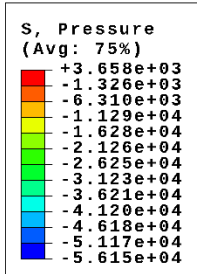
下記が確認できる。

1. 全体的にパターンが小さくなっている。
2. 上面・側面共に収縮・湾曲変形を生じている。
3. 上面の収縮変形は側面よりも大きい。  
(∵側面は両サイドから引っ張られるが、上面は下方方向のみに引っ張られる。)

# 解析結果

## 最終応力状態

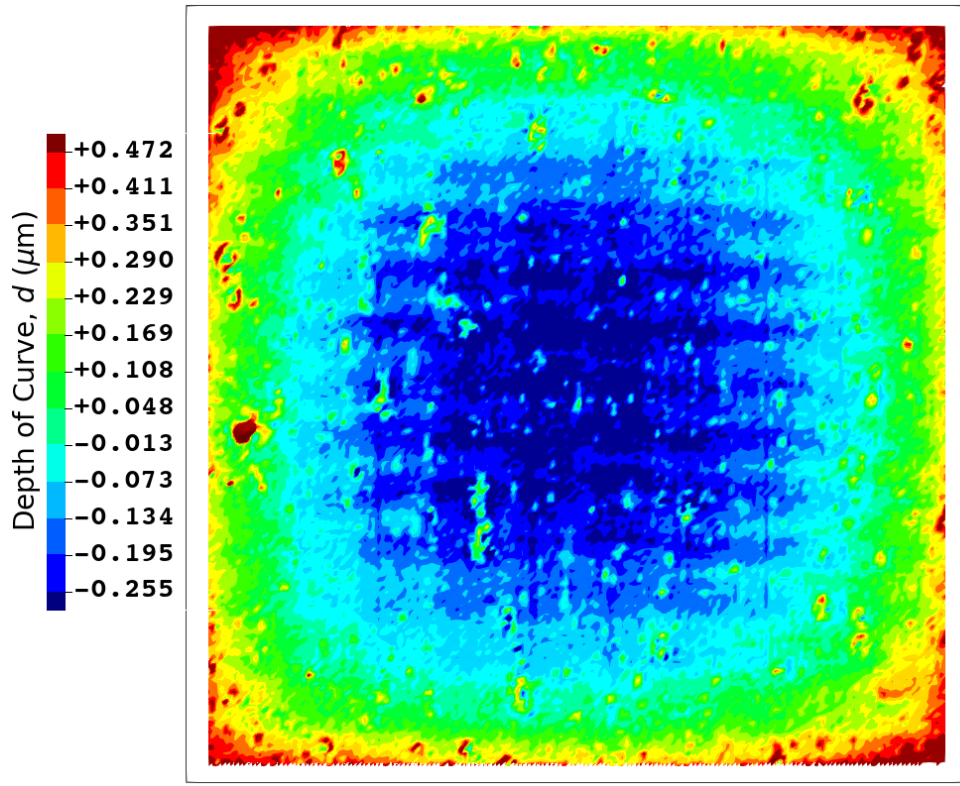
変形倍率  
10倍表示



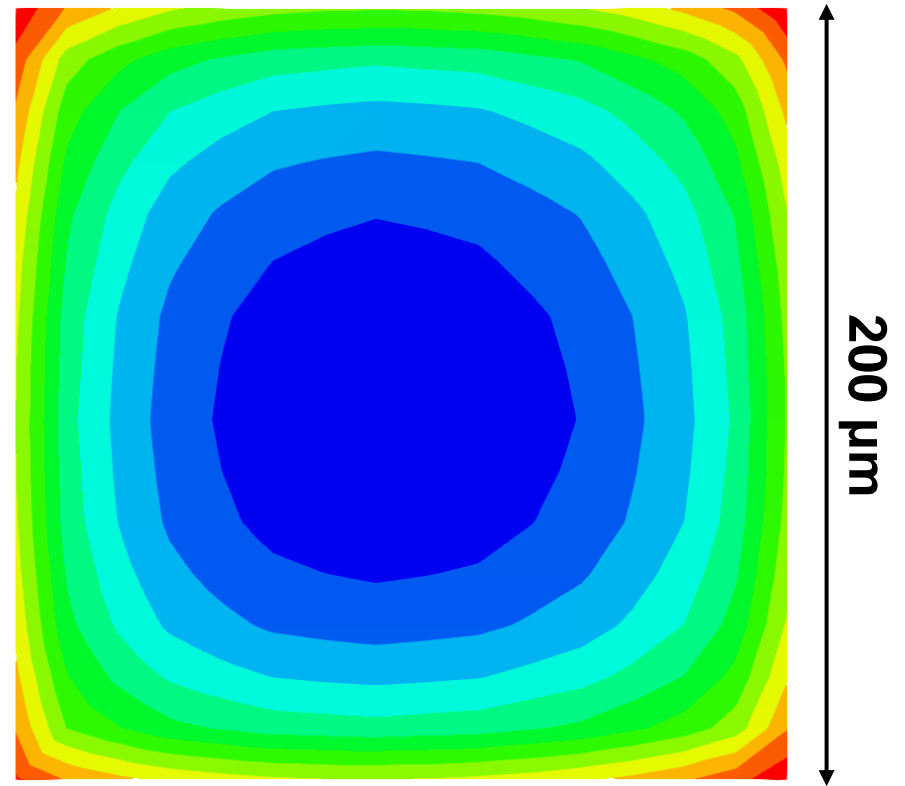
残留する圧力分布(左図)やMises応力分布(右図)などももちろん表示することが出来る。

# 実測と解析結果の比較

## パターン上面の湾曲深さ分布比較



レーザー顕微鏡の実測

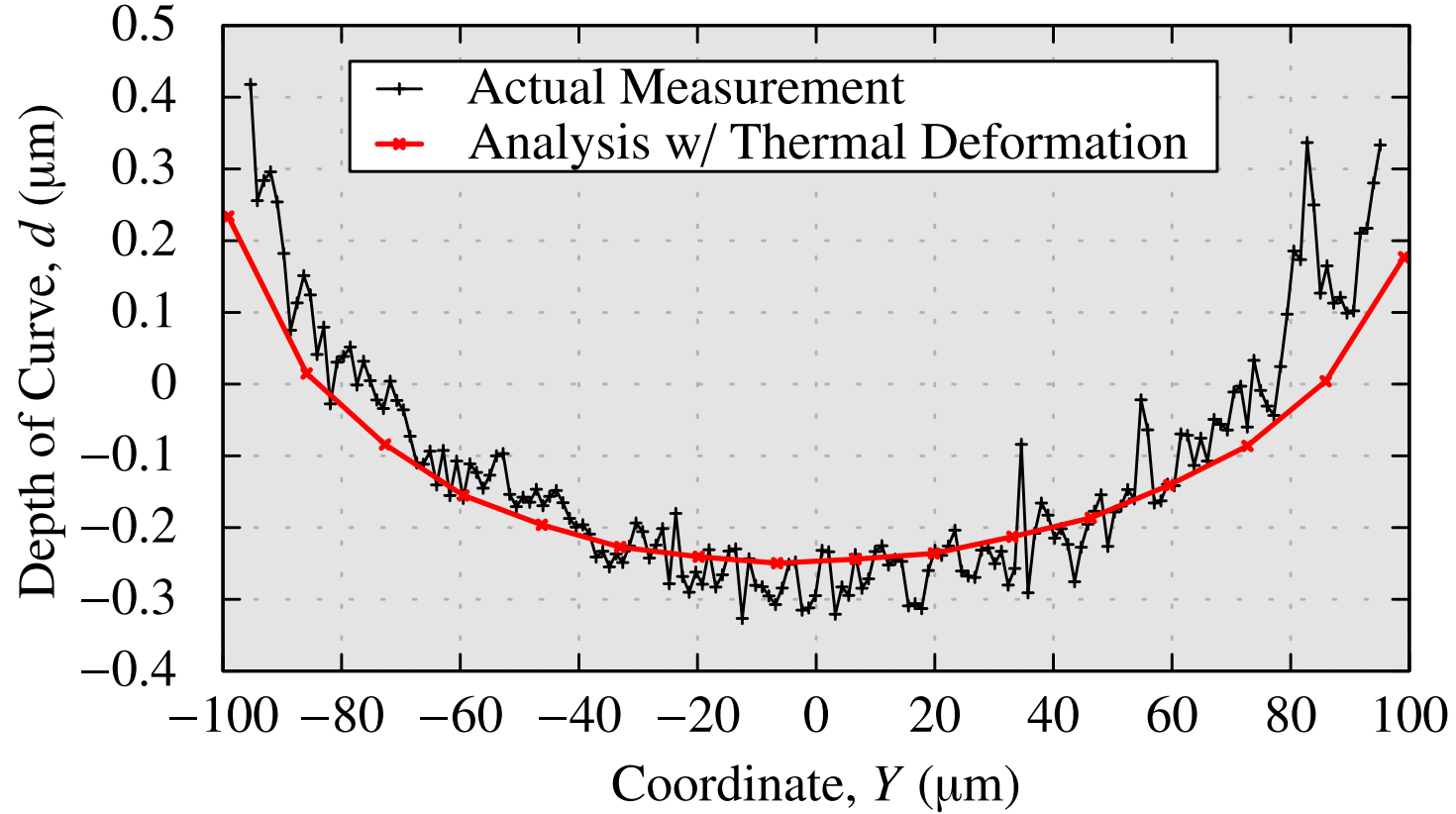


FEM解析結果

両者の湾曲の様子が良く一致している。

# 実測と解析結果の比較

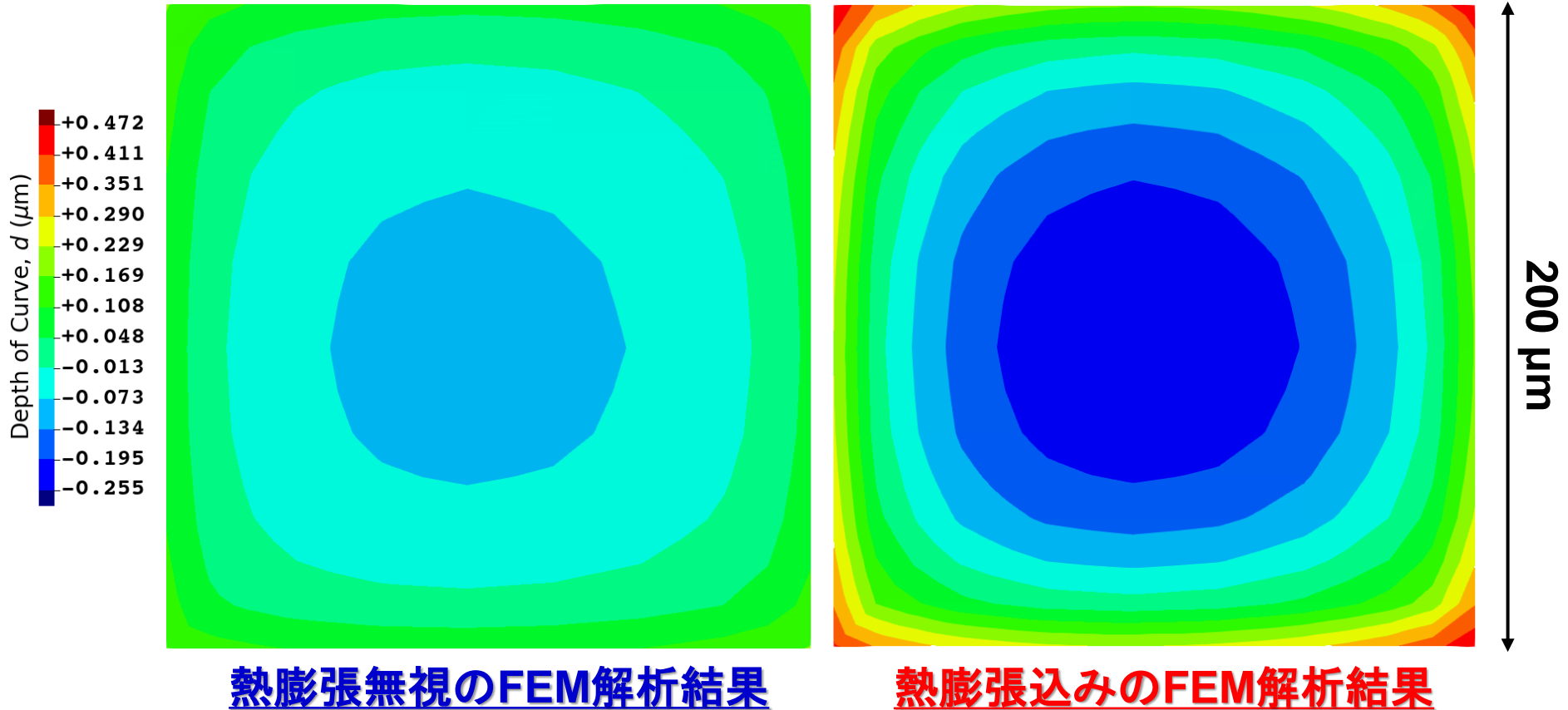
## パターン上面の縦中心線上の湾曲深さ分布比較



両者は相当程度一致しているが、解析結果の湾曲深さは実測より約10%浅い結果となった。PDMSモールドの温度上昇による熱軟化等を考慮する必要があるかも知れない。

# 試算 1 (熱膨張を無視した場合)

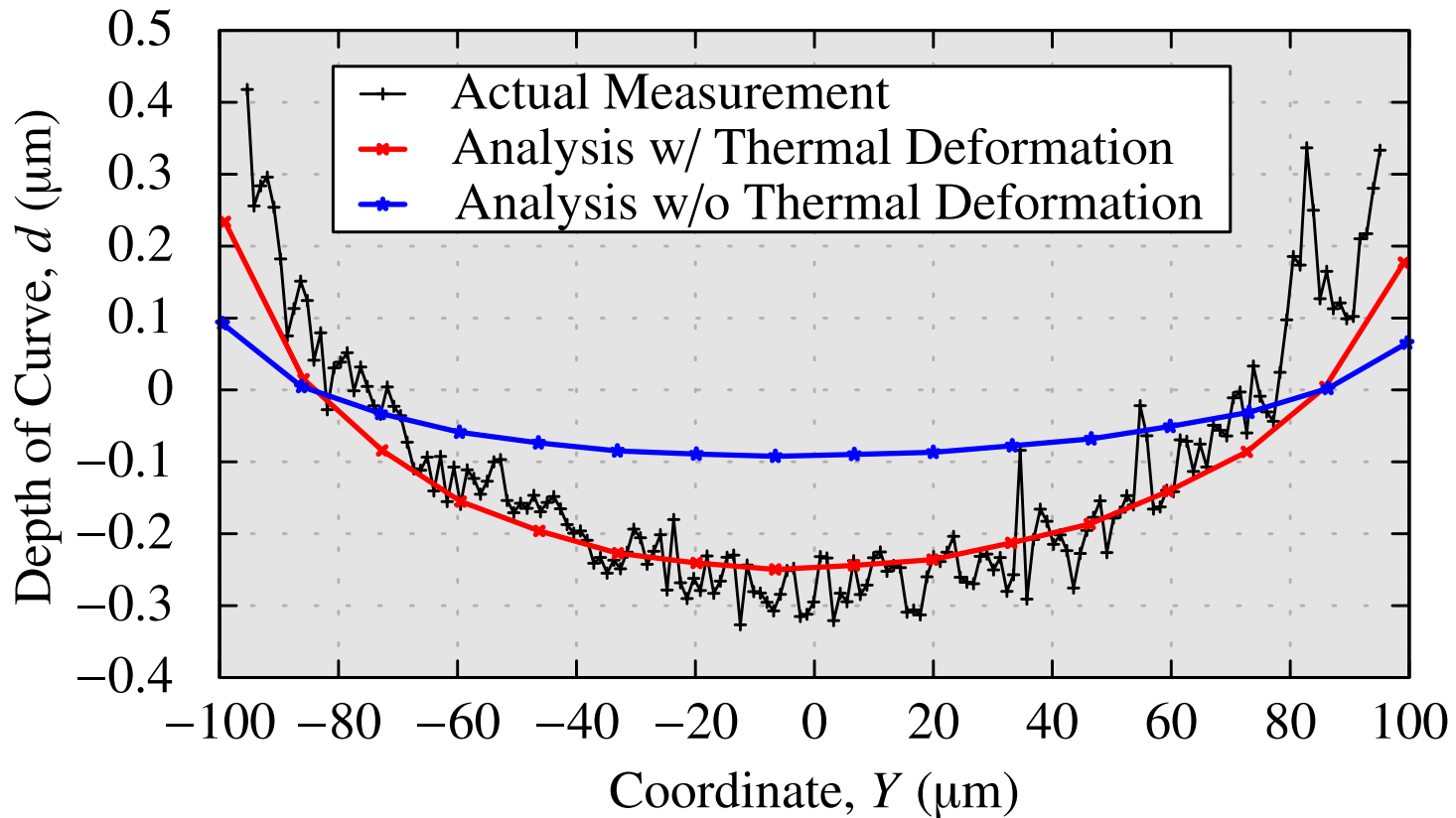
## パターン上面の湾曲深さ分布比較



熱膨張を無視すると、湾曲が相当小さく予測されてしまう。

# 試算 1 (熱膨張を無視した場合)

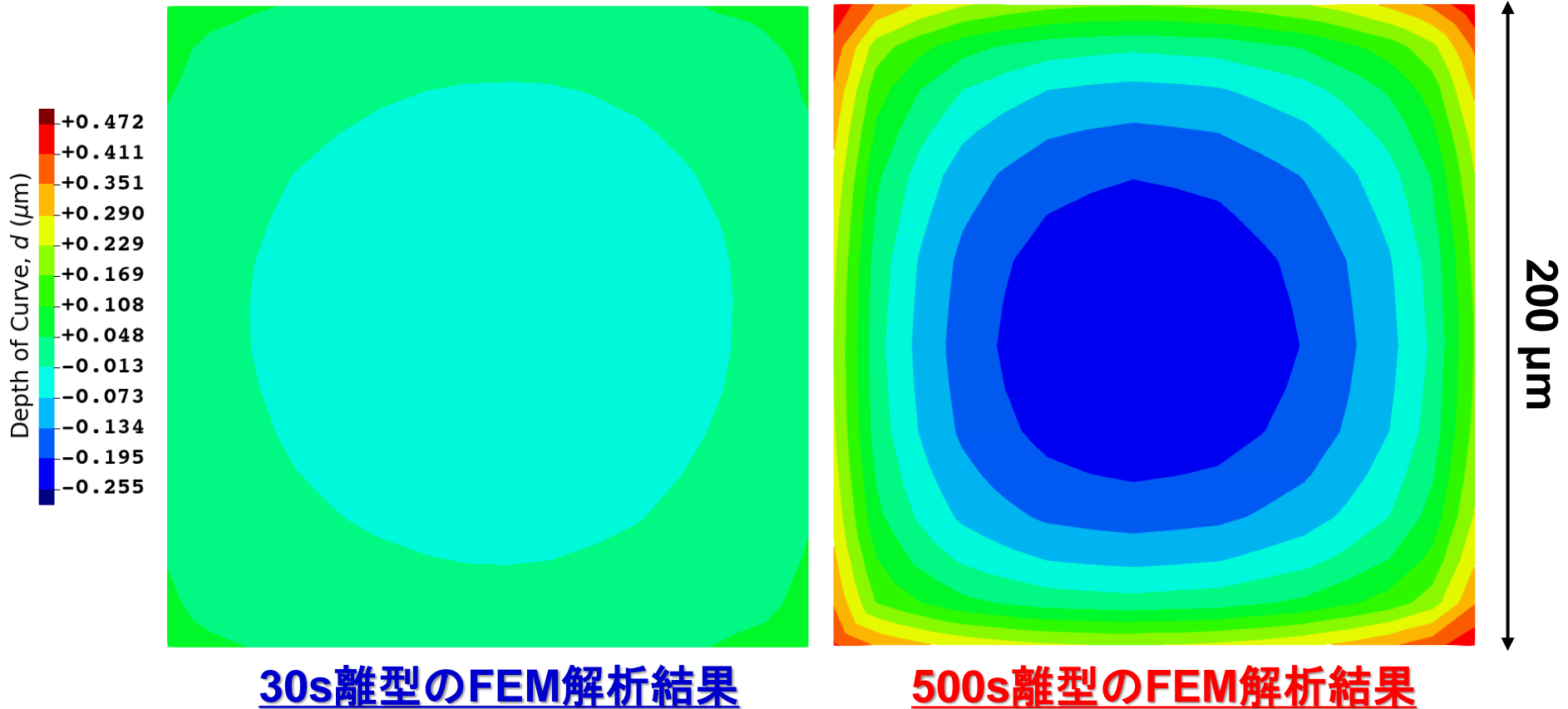
## パターン上面の縦中心線上の湾曲深さ分布比較



熱膨張を無視すると、湾曲は1/3程度まで小さく予測され、  
実測から更にかげ離れる。

# 試算2 (UV照射終了と同時に離型した場合)

## パターン上面の湾曲深さ分布比較



早く(上面が平らな内に)離型した方が, 上面の湾曲は小さくなる.  
(実成形でもそうなることを定性的に確認済み.)

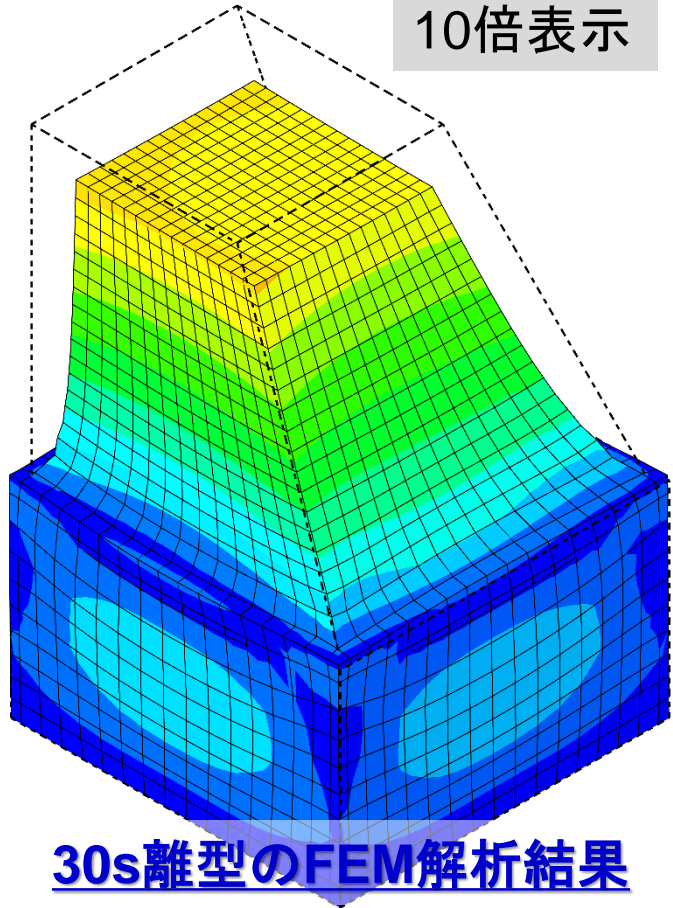
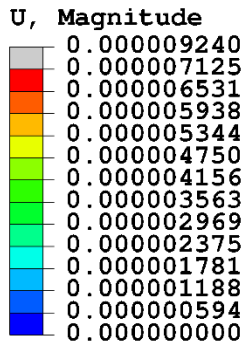


# 試計算 2 (UV照射終了と同時に離型した場合)

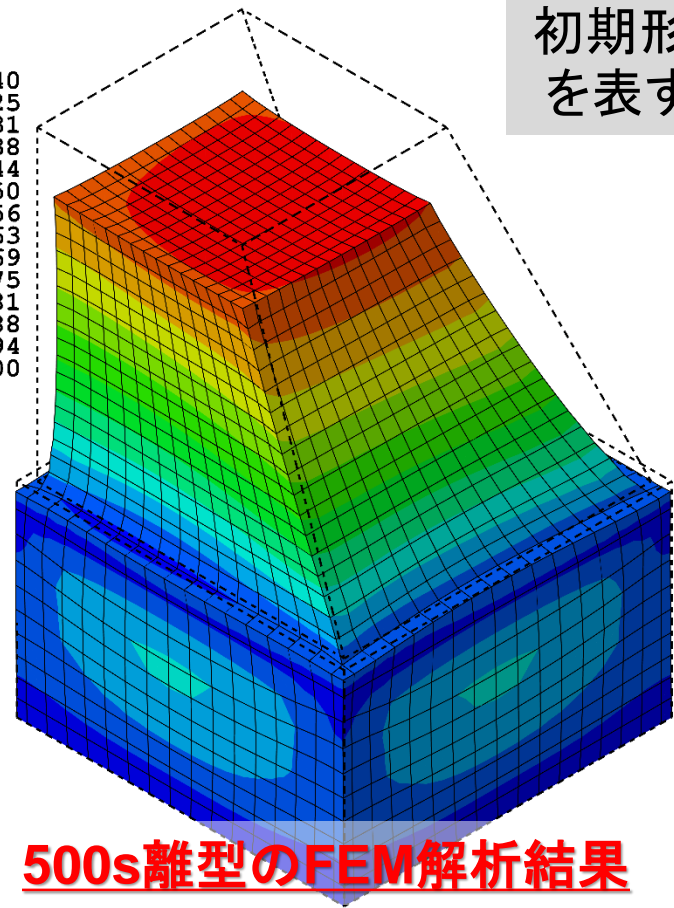
## 最終変形状態

変形倍率  
10倍表示

黒点線は  
初期形状  
を表す。



**30s離型のFEM解析結果**



**500s離型のFEM解析結果**



早く離型すると角が鈍り、側面の転写誤差が増大する。  
(直感および実成形の経験上、妥当な結果。)



# まとめ

# まとめ

- UVインプリントにおける転写誤差の要因である
  1. UV収縮
  2. 熱変形
  3. スプリングバックとリラクゼーションの3つの影響を考慮できるUVインプリントの形状変形解析手法を提案した。
- 仮想温度の概念を導入し、反応速度論と熱粘弾性構成則を用いることにより、UV照射・保持・離型・完全硬化までの数値固体力学計算を可能にした。
- サーモグラフィーやレオメータ等を用いた実験を行い、UVレジンのモデルパラメーター式を同定した。
- マイクロミラーアレイ成形の有限要素解析を行い、パターン湾曲が実測と誤差10%で一致すること確認した。
- 詳細は下記拙著をご参照ください。
  - Y. Onishi et al., "Numerical analysis of pattern shape deformation in UV imprint considering thermal deformation with UV shrinkage and curing", JVST-B, 39, 024002 (2021).
  - Y. Onishi et al., "Numerical Analysis of Pattern Shape Deformation in UV Imprint Due to Curing Shrinkage", J. Photopolym. Sci. Technol., 33-2 (2020).
  - Y. Onishi et al., "Numerical modeling method for UV imprint process simulation using thermoviscoelastic constitutive equations", JVST-B, 37, 062915 (2019).

# まとめ

## ■ 期待される応用1

- パターン形状
- 初期UVレジン厚さ
- 離型までの保持時間

などを変更した際、**転写誤差を実験せず計算で模擬**できる。

## ■ 期待される応用2

- モールド形状最適化
- プロセス最適化

により、**試作によるTry & Errorの回数を大幅に削減**できる。

## ■ 課題

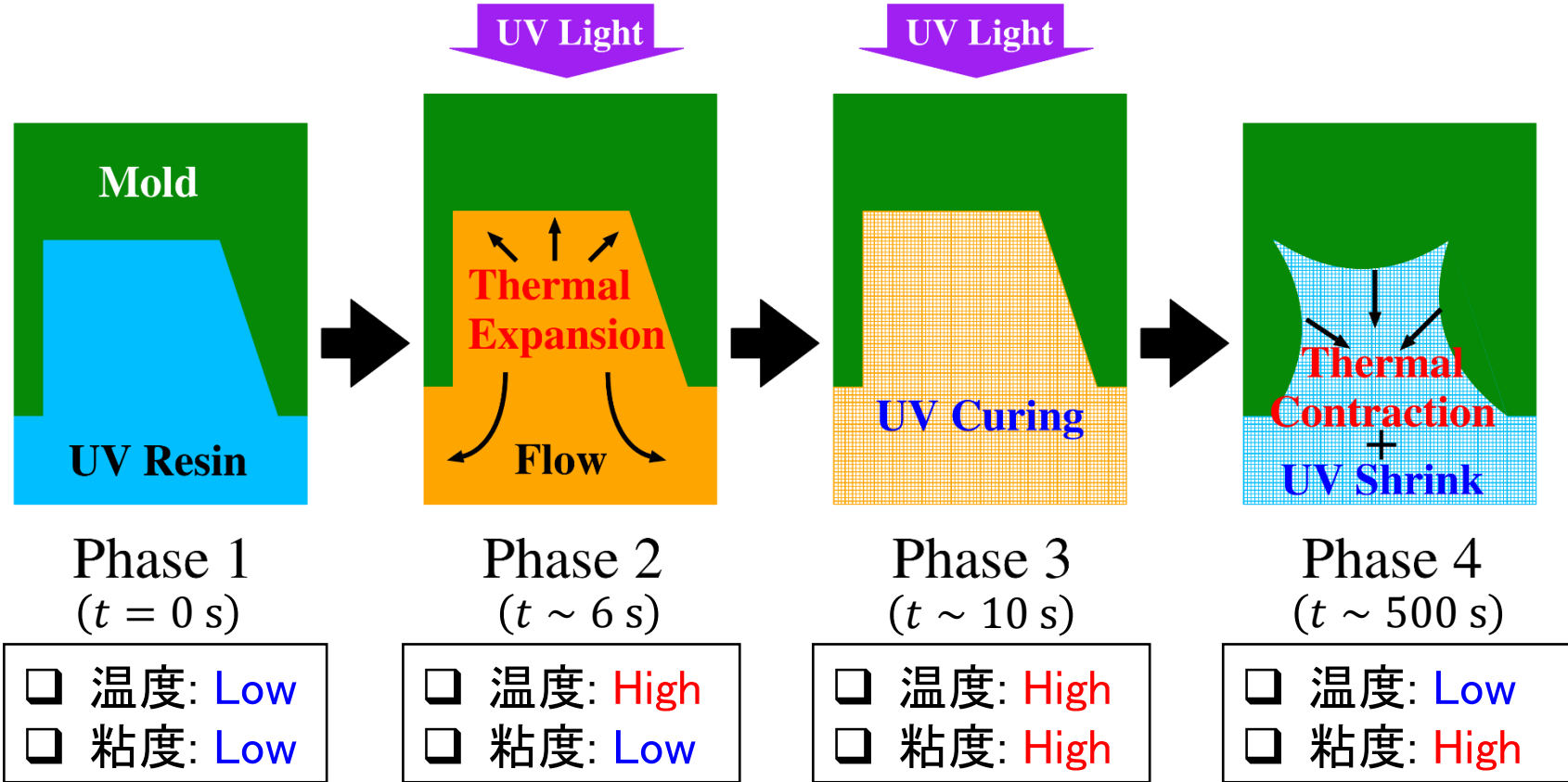
- さらなる検証例の追加。
- 伝熱によるモールドの温度上昇と熱軟化等の考慮。
- UV光照射条件を変更する計算方法の確立。

ご清聴ありがとうございました。

# 付録

# 表面湾曲の発生メカニズム

## UV反応熱の影響によりUVレジン表面湾曲が大きくなるメカニズム

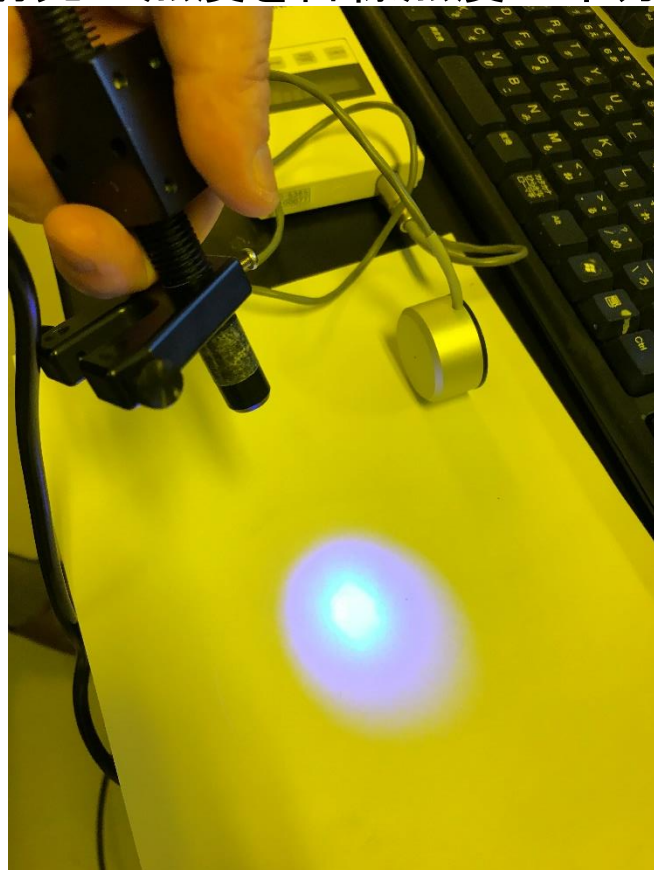


「UV収縮 + 熱収縮」  
となるので湾曲量が増える。

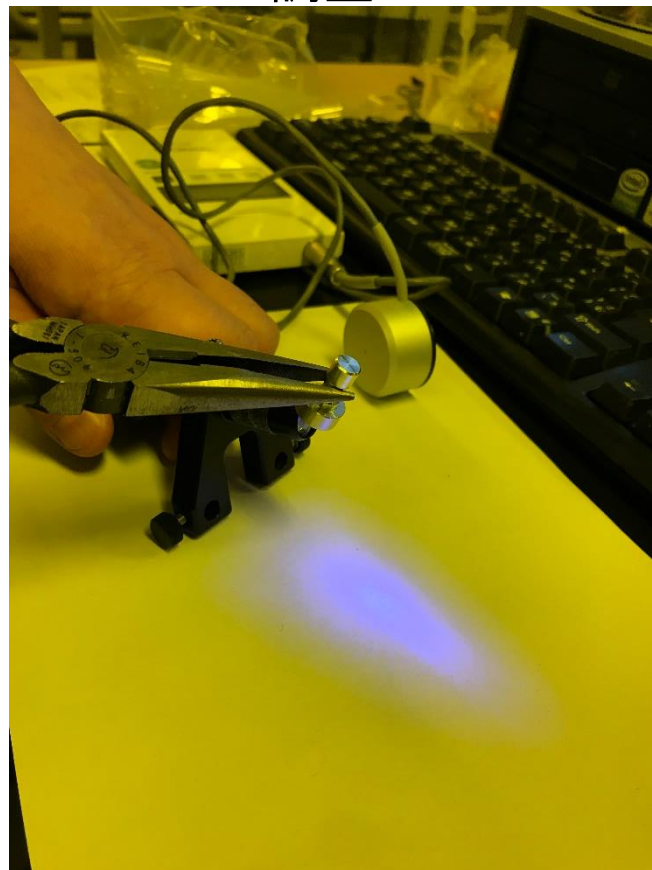
# UV収縮/複素せん断弾性率測定実験

## 写真(アルミによるUV光の反射)

- 先端アルミパーツにUV光を照射すると、反射していることが確認された。
- 入射光の照度を目標照度の半分である $25 \text{ mW/cm}^2$ に調整した。



UV光を直接紙に照射した様子

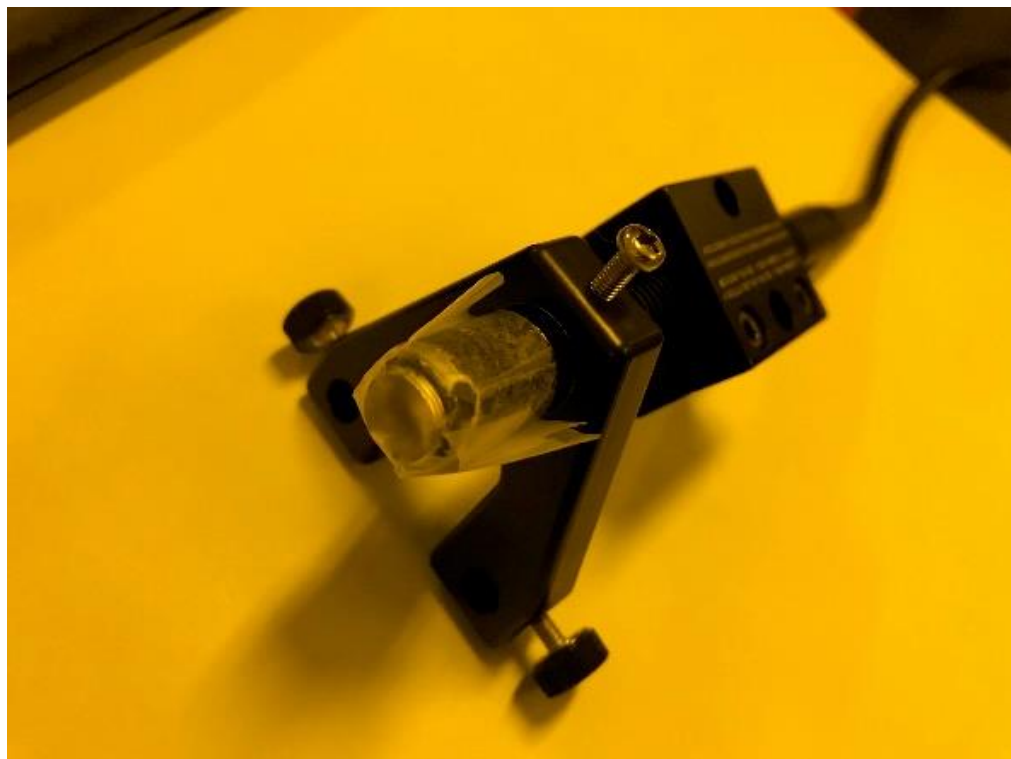


UV光を先端アルミパーツに反射させ  
紙に照射した様子

# UV収縮/複素せん断弾性率測定実験

## 写真(照度分布)

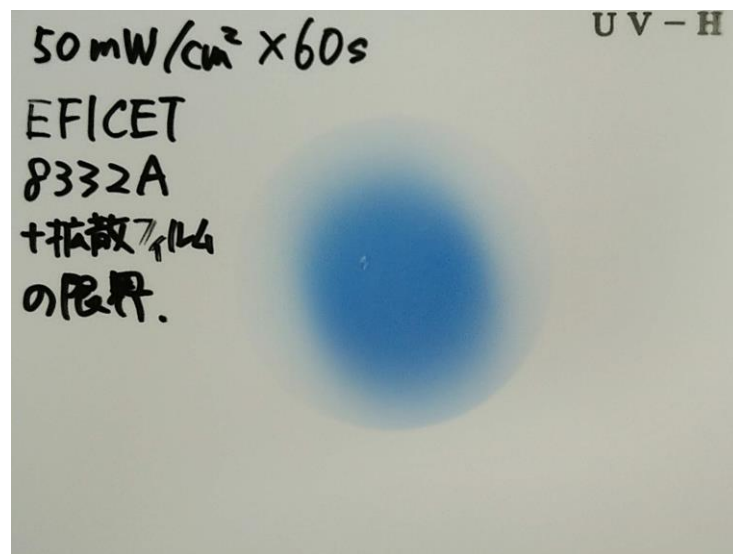
- 製品をそのまま使用すると、照度ムラがある。(右図. 明るいリング模様が見える.)
- 照射口に拡散フィルムを取り付けると(下図)照度ムラが改善された(右図).



拡散フィルムを取り付けた照射口



拡散フィルムなしの照度分布



拡散フィルムありの照度分布

# UVレジンの測定項目と同定項目の一覧

## ■ 測定項目

- 反応熱による温度の時刻歴
- 熱膨張係数
- UV収縮率の時刻歴
- 様々な恒温下での複素せん断弾性率の時刻歴
- 様々な振動数下での複素せん断弾性率の時刻歴
- 完全硬化後の弾性率

} 熱膨張率の時刻歴

反応熱が大きいレジンでは、  
熱膨張やアレニウス式を考える必要があり、  
モデルがやや複雑。

## ■ 同定項目

- アレニウス(反応速度)定数
- 仮想温度の時刻歴
- 仮想温度依存の熱膨張率
- 仮想温度依存のUV収縮率
- 仮想温度依存の熱粘弾性特性  
(Prony級数と時間-仮想温度換算則)

} 仮想温度依存のトータル膨張率



# UVレジンの測定項目と同定項目の一覧

## ■ 測定項目

- 反応熱による温度の時刻歴
- 熱膨張係数
- UV収縮率の時刻歴
- 様々な恒温下での複素せん断弾性率の時刻歴
- 様々な振動数下での複素せん断弾性率の時刻歴
- 完全硬化後の弾性率

熱膨張率の時刻歴

反応熱が小さいUVレジンであれば、  
熱膨張やアレニウス式を考える必要がなくなり、  
モデルがシンプル。

## ■ 同定項目

- アレニウス(反応速度)定数
- 仮想温度の時刻歴
- 仮想温度依存の熱膨張率
- 仮想温度依存のUV収縮率
- 仮想温度依存の熱粘弾性特性  
(Prony級数と時間-仮想温度換算則)

仮想温度依存のトータル膨張率