

ポリシロキサン製光学素子の複製

Replication for Optical Elements Made of Polysiloxane

櫻井 芳昭* 佐藤 和郎** 福田 宏輝**
Yoshiaki Sakurai Kazuo Satoh Hiroki Fukuda
四谷 任***
Tsutom Yotsuya

(2008年6月3日 受理)

This report describes a new method for a replication of optical elements. The original optical element (master pattern) on a glass substrate with ITO film included continuous-relief microstructures of a siloxane-type electron beam resist, which had good water repellency. This master pattern on the ITO film was immersed in a Ni electroforming bath with no further pre-treatment. Electroforming was performed using the ITO film as a positive electrode. The Ni-plated layer was formed from an exposed part of the ITO film in microstructures, and was grown as shaped along continuous-relief microstructures. The Ni layer was separated easily from the original microstructures of polysiloxane resist that possessed an exfoliating property. On the surface of this Ni layer, the reversed pattern against the original micro-pattern was well fabricated. A replica of a master pattern was obtained using soft lithography with fluid polydimethylsiloxane through Ni layer.

キーワード：回折光学素子、シロキサン型電子ビームレジスト、微細金型、レプリカ、ソフトリソグラフィ用電極

1. はじめに

計算機ホログラム (CGH), 回折格子, マイクロレンズ, プリズム等の階段構造を有する高価な回折光学素子¹⁻³⁾を低コストで作製するためには, 素子が持つ階段構造の反転形状を有する複製用金型を利用した注型成型, 射出成型などによる樹脂複製品 (レプリカ) の量産化に適した方法を開発する必要がある, 複製用金型が重要な部品となる.

従来, ポリメチルメタクリレート (PMMA) 系樹脂等をレジストとする電子線リソグラフィを用いて, 回折光学素子が複製されてきた⁴⁾. この方法では, 電子線描画後のレジストパターンに対して, レジストパターン上にニッケルを蒸着し, 表面を導体化した後,

ニッケル電鍍を施し, 電鍍層 (金型) を形成する必要がある. しかしながら, この作製方法では, レジストパターン上にニッケルを真空蒸着する時の熱によって, レジスト上の微細パターンが乱れるため, 得られる金型上の微細パターンの精度が低下するという問題がある. また, ニッケル電鍍層を剥離して金型を得る際に, 真空蒸着により作製したニッケル層とレジストパターンが密着しているため, 離型性が悪く, ニッケル電鍍層を剥離するのが困難であるという問題もある.

そのため, レジスト上の微細パターンの精度を低下させることなく, 精密に微細パターンを転写した複製用金型を容易に作製できる方法が必要となる.

我々は電子線リソグラフィを研究する過程で, 従来のレジストである PMMA とは全く異なるシロキサン (Si-O-Si) を骨格とする高感度のポリシロキサンレジストを見出した. さらに, 透明導電膜付きガラス上に電子線リソグラフィを用いてポリシロキサンレジストパ

* 化学環境部 化学材料系

** 情報電子部 電子・光材料系

*** 情報電子部 (現 大阪府立大学 21世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター)



Fig. 1 Target pattern for CGH (4 phase levels).
This design is the logo of Technology
Research Institute of Osaka Prefecture.

ターンからなる CGH を作製することに成功した⁵⁾。

そこで、透明導電膜付きガラス上に作製した CGH 素子(マスタパターン)の複製を目的に、一連のプロセスの開発を行った。その結果、マスタパターンとほぼ同じ表面構造を有するレプリカが得られたので、一連のプロセスおよびその結果について述べる。

2. 実験方法

(1) マスタパターンの作製

レジスト塗布および電子線描画工程から構成される CGH 素子の作製プロセスを以下に示す。まず、Fig. 1 のような再生像(以下、ターゲットパターンと呼ぶ)が得られる 4 位相レベルの合成 CGH を設計した⁶⁾。このターゲットパターンは、ピクセルサイズ $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、 $512 \text{ピクセル} \times 512 \text{ピクセル}$ からなるフーリエプレーンである。次に、4 位相レベルを得るために、ITO (Indium tin oxide) 透明導電膜付きガラス基板に膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ になるように Fig. 2 に示す構造の PMVS⁹⁾[ジメチルシロキサンとビニルメチルシロキサンの共重合体(平均分子量は約 400,000、分散度は約 80)] のスピコートを行い、 170°C のホットプレートで 2 分間プリベークを施した。その後、計算機により作製された CGH パターンに一致するように、近接効果を考慮して、各ピクセルに電子線照射量を変調させた描画を行い、パターンニングを実施した。なお、このパターンニングは、ITO 膜が最も低いレベルでは露出する構造になる。用いた電子線描画装置は、日本電子株式会社製 JBX-5000SI であり、描画は加速電圧 50 kV 、電流値

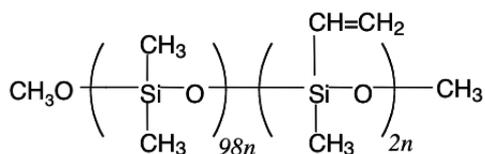


Fig. 2 Structure of PMVS.

150 pA で行った。描画後、テトラヒドロフラン：アセトニトリル = 8 : 2 の混合液中に 1 分間浸漬することにより現像を行い、マスタパターンを作製した。この現像により、ITO 透明導電膜付きガラス基板上に電子線描画の露光部分に対応するレジストパターンが形成される。このパターンが、金型を作製する場合のマスタパターンとなる。

(2) マスタパターンから複製用電鍍型(金型)の作製

電子線リソグラフィでパターン露出させた ITO 膜を核として、ニッケル電鍍を施した⁷⁾。ニッケル電鍍浴の組成は、スルファミン酸ニッケル 400 g/L 、塩化ニッケル 5 g/L 及びほう酸 40 g/L の組成からなる $\text{pH } 4.5$ の水溶液であり、電解は 50°C にて 3 時間 、 5 A/dm^2 で行った。電鍍により、形成されたニッケル電鍍層を、基板及びマスタパターンから剥離し、トルエンで洗浄して、CGH(4 位相レベル、ピクセルサイズ $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、 $512 \text{ピクセル} \times 512 \text{ピクセル}$) の反転パターン面を持つ微細パターン複製用電鍍層を得た。さらに、微細パターンを有する面以外の部分を、研磨、切削により整形して、目的の微細パターン複製用ニッケル型(金型)とした。

(3) 金型からレプリカの作製

作製した金型の反転パターン面に、ゴム製の O-リングをレプリカ作製の外枠として置き、ポリジメチルシロキサン⁸⁾を、O-リング内に滴下し、その上からガラス板を圧着させ、約 100 g の加重をかけ、常温硬化させて成型することにより、CGH レプリカを作製した。

3. 結果と考察

(1) マスタパターンの作製

ターゲットパターンを電子線描画法によりレジストに記録させるためには、合成 CGH を作製しなければ

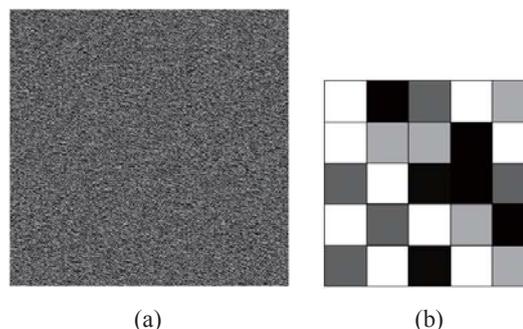


Fig. 3 (a) 4 phase level CGH pattern ($512 \times 512 \text{ pixels}$, pixel size $10 \times 10 \mu\text{m}$), (b) enlarged illustration of any pixels. 4 kinds of contrasting density exhibit 4 kinds of phase level.

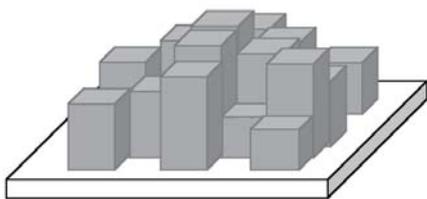


Fig. 4 CGH relief pattern derived from proximity effect correction. Level 4 (highest part), level 3, level 2, and level 1 (nothing part) were fabricated by the dose modulation. This illustration is equivalent to Fig. 3 (b).

いけない⁹⁾. Fig. 3 に反復フーリエ変換アルゴリズムによって得られた4位相レベルの合成CGHを示す. この合成CGHは, 4レベルの濃淡によって表されたものである. この濃淡によって表されたCGHをレジストに転写するには, 4段の高さを有するレリーフ構造の作製を行う必要がある. この4段の高さは, ネガ型レジストを用いて, 描画, 現像を行った場合, 4段のうち, 最上段のレベル4が初期膜厚(d_0), レベル3が $2/3d_0$, レベル2が $1/3d_0$, レベル1が0である. ここで, レジストの初期膜厚(d_0)は, 作製したCGHをHe-Neレーザー(波長 λ : $0.63 \mu\text{m}$)で再生することを考慮に入れ, 次式で算出した.

$$d_0 = \frac{\lambda}{n-1} \times \frac{L-1}{L}$$

ここで, n は屈折率, L はレベル数である.

PMVSの n を1.41, L を4とすると, d_0 は $1.2 \mu\text{m}$ となる.

4段のレリーフ型ホログラムを得るためには, 近接効果の補正を考慮する必要がある. この近接効果の補正は「ドーズ変調法」によって行い, 合成CGHパターンに一致するように, 各ピクセルに電子線照射量を変調させ描画, 現像を行い, Fig. 4に示すような4段のレリーフ型ホログラムを得た(Fig. 4)⁹⁾. 得られたCGHにHe-Neレーザー光を照射すると, 良好な再生像を観測することができた.

(2) マスタパターンから金型の作製

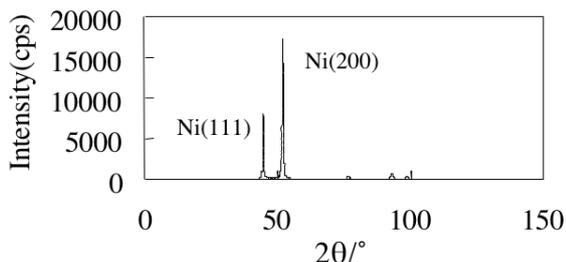


Fig. 5 X-ray pattern of Ni Mold.

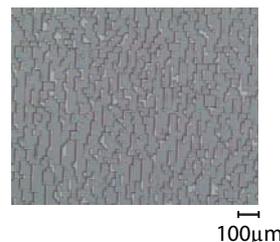


Fig. 6 Optical microscope image of relief pattern fabricated in Ni Mold at 100-fold magnification.

電鑄型の寿命に影響する金型の表面硬度は, ビッカース硬度計を用いて測定し, ビッカース硬さ503HVであることを確認した. この値は, 他の電鑄金型と同じ硬度であり, 耐久性に優れていることがわかる⁹⁾. Fig. 5に得られたニッケル金型のX線回折パターンを示す. Fig. 5から, Ni(111), Ni(200)の回折パターンが大きく見られることから, 結晶性の高いニッケル金型が作製できているものと考えられる. Fig. 6に, 得られたニッケル金型反転パターン面の光学顕微鏡写真を示す.

電子線描画によるマスタパターンの作製は, 「2.1 CGH素子の作製」で述べたように, 0レベルを基準とする. そのため, 基板となるITO電極が露出した部分が必ずできる. この露出したITO電極パターンをニッケル電鑄の核とすれば, レジストパターン上に, いかなる処理もすることなく, この核を中心にニッケル電鑄が起こり, そのパターンの窪みを埋設する状態で, マスタパターンを転写しつつ, 精密な反転パターンを有するニッケル電鑄層が, 形成されると思われる. また, PMVSは, 撥水性に優れるため, 電鑄により析出したニッケル層とPMVS間への水分子や不純物等の混入は極めて小さく, ニッケル層とPMVSとの接着性は低いと推察される. そのため, ニッケル層を容易に剥離することが可能になった. さらに, 電解の核となる露出したITO膜は無機酸化物であり, 金属であるニッケル層との密着性も良くないことから, ニッケル層のPMVSからの剥離の助長効果があったもの



Fig. 7 Reconstructed images of master pattern (a) and replica pattern (b). These images were captured by CCD camera when master pattern and replica pattern were illuminated with a He-Ne laser, respectively.

と思われる。

(3) 金型から樹脂製 CGH 素子 (レプリカ) の作製

マスタパターンに対する反転パターン面を持つニッケル金型から、液状ポリジメチルシロキサンを用いた常温硬化成型により、薄いエラストマーからなるレプリカが容易に得られた。このレプリカの微細パターンの再現性を確認するために、レーザー光を照射したところ、良好な再生像を得ることができた。Fig. 7 に作製したマスタパターンによる CGH の再生像 (a) とレプリカパターンによる CGH の再生像 (b) をそれぞれ示す。レプリカ (b) の再生像はマスタパターンの再生像とほぼ同じであることから、ニッケル金型を通じて、マスタパターンの微細構造がレプリカにコピーされたと思われる。従って、マスタパターンから作製された金型の表面は、マスタパターンに対して、ほぼ逆構造の微細パターンを有するものと考えられる。

4. まとめ

ポリシロキサン型電子線レジストを用いて得られたレジストパターン上に、前処理 (ニッケル蒸着による導体化) を施すことなく、ニッケル電鍍を行うことにより、レジストパターンが精密に転写された微細パターンを持つ金型を形成できた。

また、ポリシロキサン型レジスト膜は金属に対する

接着性が低く、離型性に優れるため、形成されたニッケル層を容易に剥離でき、そのまま金型とすることができた。

従って、本プロセスを用いることにより、CGH をはじめ、回折格子、マイクロレンズ、プリズム等の回折光学素子等を大量生産するために必要な微細パターンを持つ金型を、高精度、低コストで作製することができる。得られた金型を用いて回折光学素子等を量産化することにより、高性能、低価格の回折光学素子等の供給が可能となる。

参考文献

- 1) F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, and L. Lundbladh, C. Lindell: *Appl. Opt.*, **20** (1997) p.4655.
- 2) L. Laakkonen, J. Lautanen, V. Kettunen, and J. Turunen: *J. Mod. Optics*, **46** (1999) p.1295.
- 3) 小林道雄: *表面技術*, **55** (2004) p.811.
- 4) 塩野照弘: *応用物理学会誌*, **68** (1999) p.633.
- 5) 佐藤和郎, 福田宏輝, 櫻井芳昭, 四谷 任: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) p.75.
- 6) W. Yu, K. Takahara, T. Konishi, T. Yotsuya, and Y. Ichioka: *Appl. Opt.*, **39** (2000) p.3531.
- 7) 加藤文明: Ricoh Technical Report, **33** (2007) p.44.
- 8) Y. Xia and G. M. Whitesides: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) p.550.
- 9) 朝日信行, 山路忠寛, 戸根 薫, 平田雅也, 内田雄一, 西村 真: *松下電工技報*, **53** (2005) p.18.