

次世代光波制御材料・素子化技術

(独)産業技術総合研究所

福味幸平

Next-Generation Nanostructured Photonic Device and Process Technology

Fukumi Kohei

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Research Institute for Ubiquitous Energy Devices

(1) はじめに

光学材料表面に波長と同程度もしくは波長以下の周期的構造を形成すると、波長、偏光分離や反射防止の機能を持つことが知られている。そこで、ナノインプリント法を用いて、このような微細構造を樹脂表面に安価に大量に形成する研究開発が進められ、既に一部実用化されている。ガラスは、屈折率や分散値の選択範囲が樹脂よりも広く、優れた温度特性（屈折率、膨張率）を示すことが知られており、さらに、長期信頼性（耐熱性・耐候性・耐光性）の観点でも樹脂よりも有利である。したがって、ガラス素材を使用して微細周期構造を、樹脂並の容易さでの超精密で高速な成型技術の研究開発を実施する意義は大きい。そこで、ガラスインプリント法を用いて微細周期構造をガラス表面上に形成するための基盤的研究を、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託を受けて、平成18～22年度に取り

組んだ。

本プロジェクトは、西井準治プロジェクトリーダー（北海道大学）のもと、産業技術総合研究所関西センター、大阪府立大学（菊田久雄教授、平井義彦教授）、京都工芸繊維大学（角野広平教授、裏升吾教授）愛媛大学（市川裕之准教授）、パナソニック株式会社、コニカミノルタオプト株式会社、日本山村硝子株式会社、五鈴精工硝子株式会社が参加して実施された。以下の5つの研究開発項目に取り組んだ。

- ①「高屈折・低屈伏点ガラスの研究（委託事業）」：広い透過波長域、高屈折率、低屈伏点等、これまですべての条件を満足することが困難であった特性を兼ね備え、かつ、モールドによる成型に適した新規ガラス材料の開発
- ②「サブ波長微細構造成型技術の研究（委託事業）」：耐熱モールドを用いて平面あるいは曲面ガラスの表面に微細構造等を成型する技術と、高度な成型を実現するためのシミュレーション技術の開発
- ③「偏光分離素子の開発（助成事業）」
- ④「屈折・回折複合素子の開発（助成事業）」
- ⑤「広帯域無反射素子の開発（助成事業）」

研究開発項目①および②は基盤技術の構築が目的であり、委託事業として、主に企業と産総研による集中研方式で実施した。研究開発項目③～⑤は、将来の事業化を見据えた民間企業からの提案に基づくものであり、各企業が委託事業の成果を活用しつつ1/2助成事業として持ち帰って実施した。すなわち、本プロジェクトでは、5年計画の前半でガラス材料および微細モールドに関わる基盤技術①、②の研究に全員で取り組み、後半は①、②の研究を継続しつつ、企業は1/2の研究資金を負担して集中研で得られた成果を活用しながら実用化研究を実施した。以下に、集中研で実施した研究成果を簡単に紹介する。

(2) 高屈折・低屈伏点ガラスの研究

リン酸およびホウ酸に、低屈伏点化、高屈折

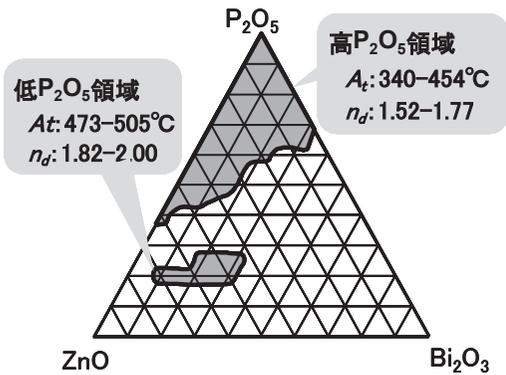


図1 ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅系組成のガラス化範囲と物性

率化に有効な成分として酸化ビスマスを追加した系について、組成探索をおこなった。酸化ビスマスを含有する三成分ホウ酸塩系組成のガラス化範囲については、今岡らの詳細な報告があるが、酸化ビスマスを含有する三成分リン酸塩系組成については、系統的なガラス化範囲の報告がない。そこで、リン酸塩系については、18種の系においてガラス化範囲の決定からおこなった。そして、酸化ビスマスを含有するガラスの組成と物性との関係を、リン酸塩系、ホウ酸塩系それぞれの組成系について調べた。リン酸塩系においては、ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅系が、低屈伏点化、高屈折率化に有望な系であることがわかった。この系のガラス化範囲を図1に示す。この系について更に詳細に検討した結果、高P₂O₅含有領域において、At=446°C, n_d =1.71, 波長400 nmにおける内部透過率が80%以上(厚み3 mm)のガラスを開発した。更に、低P₂O₅領域のガラスを基に、アルカリ成分の混合添加、B₂O₃の微量添加により、At=432°C, n_d =1.80, 波長400 nmにおける内部透過率が80%以上のガラスを開発した。また、上記ガラスとは別に、屈折・回折複合素子への応用を目指して、高屈折、低屈伏点に加えて低分散のガラス開発を試みたところ、Nb₂O₅等を含有するリン酸塩系において、At約460°C, n_d 1.66, v_d 約49, 波長400 nmにおける内部透過率80%以上で、耐候性に優れたガラスを見出し

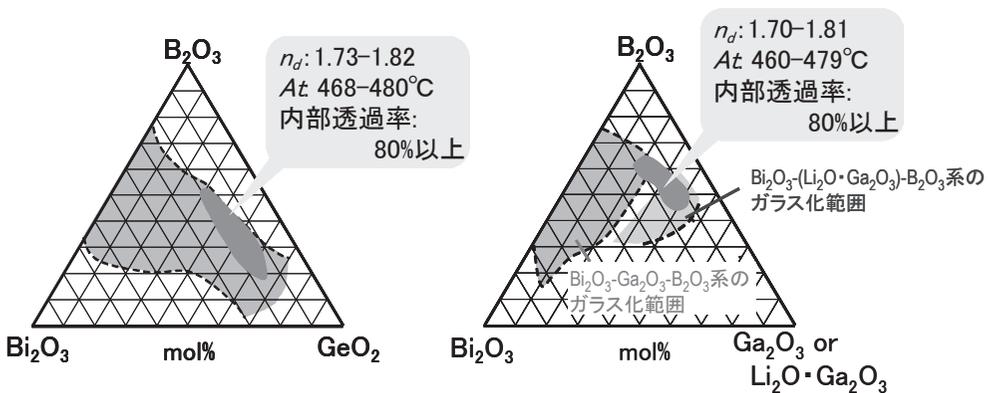


図2 Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃系及びBi₂O₃-(Li₂O·Ga₂O₃)-B₂O₃系ガラスのガラス化範囲と物性

た。更に、低分散である $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス ($n_d=1.66$, $\nu_d=55.4$, $A_1=513^\circ\text{C}$) のガラスを開発した。

酸化ビスマス含有ホウ酸塩系ガラスにおいては、吸収端波長の加減因子は、酸化ビスマスを除いて電気陰性度と良い相関を示すことが分かった。更に、紫外領域の吸収ピークと、吸収端波長の関係を調べた。この知見をもとに、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス及び $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(Li}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの開発を行った。図2に示すように、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(Li}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ 系のガラス化範囲を実験で求め、得られたガラスの物性を評価した。その結果、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系において、 n_d 1.75 以上、 A_t 480°C 以下、波長 400 nm の内部透過 (厚み 3 mm) 80% 以上のガラスが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(Li}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ 系において、 n_d 1.80 以上、 A_t 460°C、波長 400 nm の内部透過率 80% を示すガラス及びが得ることができた。更に、フッ素イオンをドーピングすることにより、 n_d 1.80、 A_t 450°C 以下、波長 400 nm の内部透過率 80% 以上のガラスを開発することができた。

(3) サブ波長微細構造成型技術の研究

(3-1) 一次元周期構造

SiC 基板表面に、電子線描画・ドライエッチングによって周期微細構造を形成しモールドとした (図5)。WSi マスクを介したドライエッチング条件の最適化によって、モールドに形成された微細構造の側壁の傾斜角度を制御できることを見出すとともに、図3に示すように、傾斜角が 80°, 84°, 88° と小さくなると構造高さが増大することが分かった。また、成型中の加圧時間と構造高さの間には図3に示すように相関性があるが、長時間加圧しても約 300 nm 付近で構造高さが飽和することがわかった。更に、Si マスクの厚みおよびエッチング条件 (特にバイアスパワーとチャンバー内圧力) を調整することで溝幅と先端形状の制御ができること

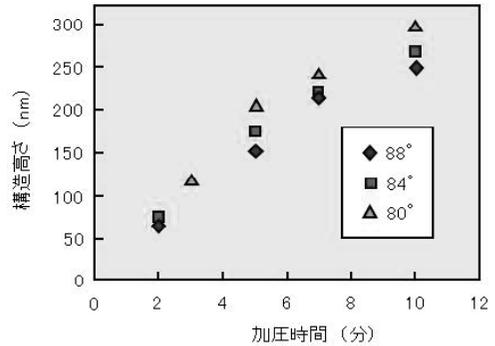


図3 成型中の加圧時間と構造高さの関係 (温度 420°C, 圧力 5 MPa, 市販ガラス)

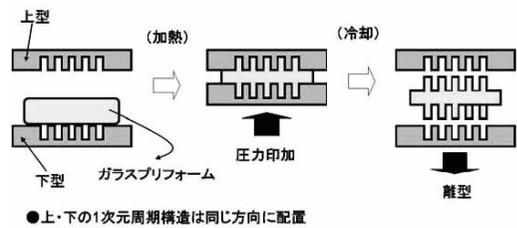


図4 両面成型のイメージ図

を見出すとともに、先端形状が凸な方が、構造高さが高くなることを見出した。周期 300 nm の場合も、周期 500 nm と同様の傾向が見られた。

次に一次元周期構造について両面成型を試みた。両面成型のイメージを図4に示す。周期 300 nm, 面積 $6 \times 6 \text{ mm}^2$, 溝深さ 220 nm の SiC モールドを2つ作製し、このモールドを用いて、本プロジェクトで開発した、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス (n_d は 1.816, A_t は 468°C) の両面に一次元周期構造を成型することを試みた (図5)。成型には、直径 12 mm, 厚み 2 mm のプリフォームを用いた。上・下モールドは、表面の1次元周期構造が同じ方向になるように正確に配置した。周期構造が面積 $6 \times 6 \text{ mm}^2$ 領域全面に転写でき、その構造高さは上面が 170 nm, 下面が 150 nm であった。図6はその外観写真である。

一次元周期構造は、その周期よりも長い波長域において「構造的複屈折」によって透過光に位相差が発生することが知られている。今回得

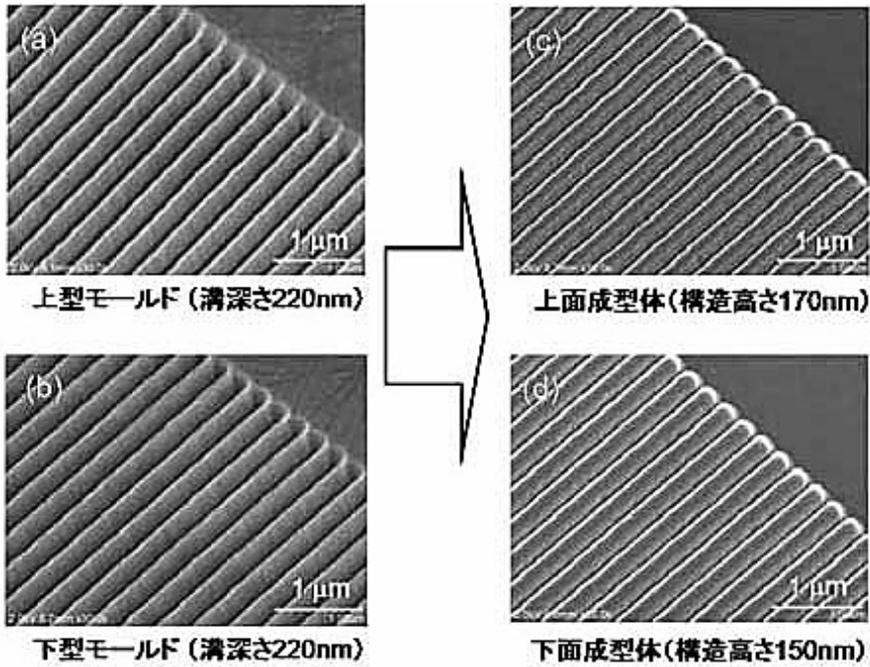


図5 周期 300 nm の 1 次元周期構造が $6 \times 6 \text{ mm}^2$ の面積に形成された SiC モールドとガラス成型体の SEM 像：(a), (b) はそれぞれ上下のモールド, (c), (d) はそれぞれガラスの上下面に形成された周期構造

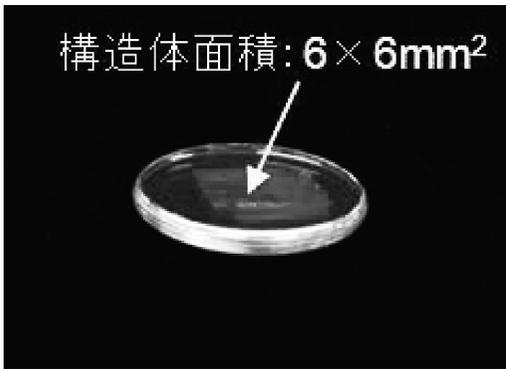


図6 周期 300 nm, 面積 $6 \times 6 \text{ mm}^2$ の両面成型体の光学写真

られた周期構造体によって発現する構造型複屈折の大きさを評価するために、回転検光子法で TE 偏光と TM 偏光の間に生じる位相差を測定した。位相差の測定結果を図7に示す。RCWA によってシミュレーションを行った結果も合わせて示す。計算に用いた構造パラメーターは $n = 1.82$, 体積含有率 0.5, 周期 300 nm, 構造高さ 170 nm および 150 nm である。計算で求

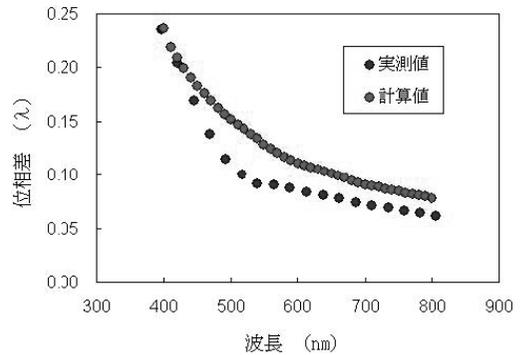


図7 SiC モールドで両面成型した 1 次元周期構造体によって発生する位相差の測定結果 (周期 300 nm、上下構造高さ合計 320 nm) と RCWA 法による計算結果

まった位相差は波長 450 nm より短波長域で実測とほぼ一致し、波長 400 nm 付近で 0.23λ を達成した。更に、周期 250 nm, 200 nm のモールドの形成も行い、このモールドを用いて、周期 250 nm, 200 nm の構造体を成型できることを確認した。

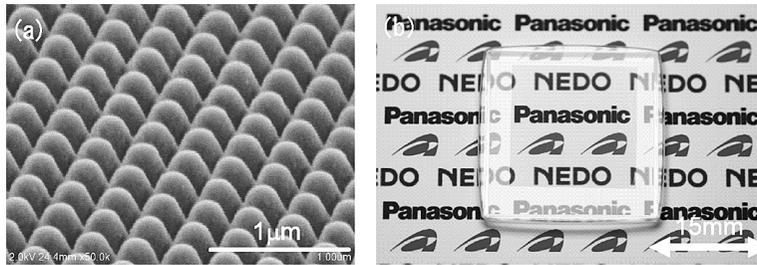


図8 市販のリン酸塩ガラス基板に形成した周期 300 nm、高さ 290 nm の 2 次元周期構造の (a) 表面 SEM 写真と (b) 光学写真

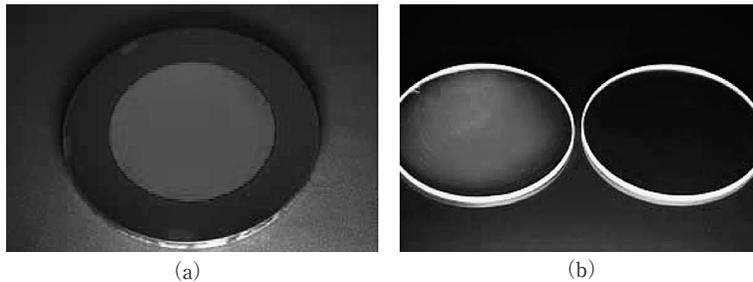


図9 (a) 大面積 SiC モールド, (b) 市販ガラスを用いた成型体 (φ 50 mm), (c) 成形前の基板

(3-2) 2次元周期構造

電子線描画とドライエッチングを用いて、SiC モールド表面に微細加工を施し、それを用いて周期 300 nm の 2 次元周期構造を成型した。その結果、面積 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の成型に成功した。図 8 は、市販の $20 \times 20 \text{ mm}^2$ のリン酸塩ガラス基板に形成された周期 300 nm、高さ 290 nm の周期構造の表面 SEM 写真と光学写真である。微細周期構造が形成された中心部分領域の反射が低減されていることが分かる。モールド形状の最適化によって、構造高さだけでなく側壁の傾斜角度なども厳密に制御した結果、波長 530 nm での垂直入射光に対する表面反射率は 0.2% にまで低減できた。

更に、φ 50 mm の反射防止構造ガラス素子の成型を試みた。図 9 a) に示した反射防止構造形成領域 φ 50 mm の SiC モールドを用いて K-PSK 200 の成型を行ったところ、図 9 (b) に示すようにほぼ全面に反射防止構造が成型でき、最低反射率は 0.2% であった。

次に、干渉露光法によりレンズ用 SiC モールドに 2 次元周期構造パターンを形成し、SiC 表

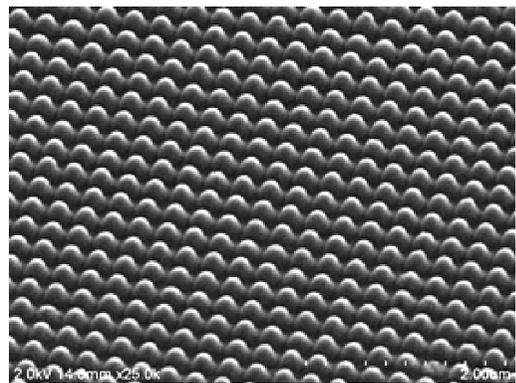


図 10 新開発した ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅ 系ガラスに形成した反射防止構造

面に周期 290 nm、構造深さ 350 nm の微細構造を形成した。このモールドを用い、本研究開発で開発した ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅ 系ガラス (At : 442°C, nd : 1.714) に成型実験をおこなった結果を図 10 に、反射防止構造付きと反射防止構造なしのレンズを比較した外観写真を図 11 に示す。反射防止構造が形成されていないガラスレンズでは表面反射光がはっきりと見えるが、反射防止構造付きガラスレンズでは、反射光が弱くなっている。



図 11 ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅系ガラスの成型品の外観写真 (a) 反射防止構造有り, (b) 無し



図 12 電子線描画により作製した (a) SiC レンズモールド, (b) 成型レンズ

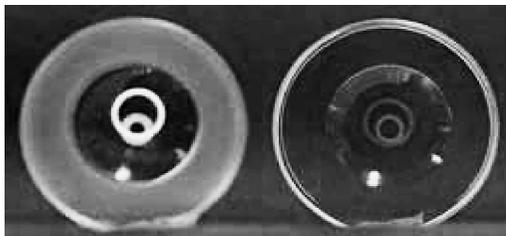


図 13 両面成型した反射防止レンズ (φ10mm) の反射防止効果

干渉露光法では、傾斜角度によって周期が変化するという課題がある。そこで、電子線描画による曲面モールドへの反射防止構造形成技術の開発を検討した。その結果、曲面の傾斜に合わせてZ軸を変化させるステップ移動をさせながら描画する方法を確立できた。図 12 に得られた SiC レンズモールド、及び市販ガラスのゴブを用いた成型体を示す。中央部分の反射率が低下していることがわかる。さらにレンズの両面へ反射防止構造を成型した。得られたφ10mmのレンズを図 13 に示す。反射防止構造の

ない成型レンズは両面に照明の輪が2つはっきりと見られるが、両面に反射防止構造を成型したものは両方の輪が非常に薄くなっており、両面ともに反射防止構造になっていることを確認した。反射率は約 0.2% であった。また、このサンプルでは周期を 250 nm と短くしたので、回折光による反射光もかなりの短波長まで除去できており、非常に良好な反射防止レンズであった。

(3-3) 鋸歯構造

結晶性 NiP めっき材に、ダイヤモンドバイトによる切削加工を施し、鋸歯構造を形成した。これをモールドとして用いたガラス成型を実施した。市販のガラスを用いて成型実験をおこなったところ、モールド形状を忠実に転写できた。モールドおよび成型したガラスの表面形状を図 14 に示す。結晶性 NiP めっき材は 500℃ 以上での成型でも高い耐久性を有することを確

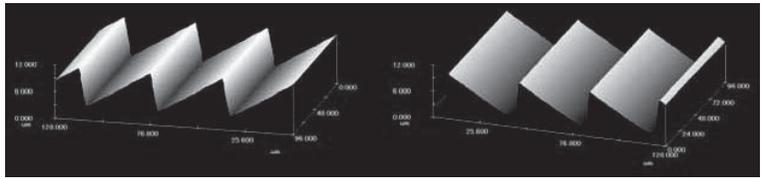


図 14 (a) 結晶性 NiP モールドに形成した鋸歯構造, (b) 市販ガラスの表面に成型された構造

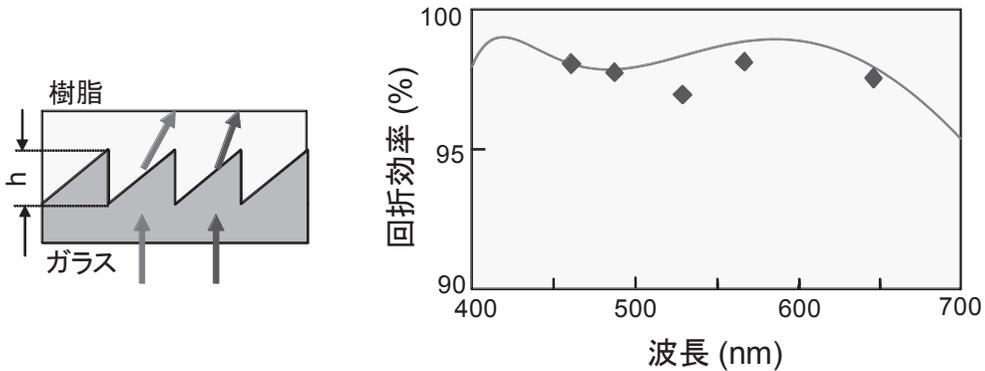


図 15 可視光領域で高い回折効率を示す樹脂/ガラスハイブリッド回折格子のイメージと回折効率の実測値 (菱形印) および計算値 (曲線)

認した。続いて、鋸歯上回折格子の表面に分散の大きく異なる樹脂をコーティングして、広い波長範囲で高い回折効率を実現することを試みた。周期 $100\ \mu\text{m}$ の鋸歯構造を精密加工した結晶性 NiP モールドを用いて、本プロジェクト開発した $\text{R}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス (R はアルカリ金属) を成型し、鋸歯状回折格子を成型したガラス基板の表面に、本ガラスと分散が大きく異なる紫外線硬化樹脂を塗布し、ハイブリッド回折素子を試作した。得られた素子の回折効率を測定したところ、図 15 に示すように、可視光領域で 95% 以上の高い回折効率を示すことが確認され、樹脂/ガラスハイブリッドレンズへの応用が可能であることを確認した。

以上、集中研での成果を簡単に紹介したが、この他にも、イオン交換法によるガラス表面の低屈伏点化の研究 (京都工芸繊維大学)、干渉

露光法による大面積精密パターンニング技術の開発 (北海道大学, 京都工芸繊維大学)、表面に微細構造をもつ光学部材の光学特性を解析するシミュレータの開発を目的に、反射防止構造を持つレンズの透過率と波面収差を求めるシミュレータの開発 (大阪府立大学)、曲面や傾斜を有する格子構造の最適設計を可能にする、電磁場解析に基づく表面微細構造の簡易型高速自動設計ソフトの基本プログラムの開発 (愛媛大学)、ゴム弾性モデルをもとにした有限要素法によるシミュレーション及び分子動力学によるシミュレーションに基づく成型プロセスの解析 (大阪府立大学) 等を実施した。

このように、本プロジェクトでは、光学部材の技術革新を目指して、ガラス表面に微細周期構造を形成し、光ディスクドライブや撮像光学系をはじめとした様々な光学機器に搭載するための基盤技術を構築した。