



ガラスインプリント法による次世代光学素子の研究

森, 登史晴

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-09-25

(Date of Publication)

2011-11-24

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4749

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004749>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

ガラスインプリント法による次世代光学素子の研究

平成21年7月

神戸大学大学院工学研究科

森 登史晴

論文要旨

本論文は、著者が神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程後期課程に在学中に取り組んだ「ガラスインプリント法による次世代光学素子の研究」をまとめたものである。本研究では、高温域でサブ波長周期の構造をガラス表面に精密に形成するための「ガラスインプリント法」を開発し、構造的複屈折波長板の成形に取り組んだ。以下に、その各章の概要を述べる。

第1章 緒論

大容量で高速な情報通信ネットワークの普及にとともない、そこで必要とされる情報家電製品には高い性能が要求されている。情報家電製品には光学デバイスが多用されており、その高機能化は喫緊の課題である。近年、「共鳴・サブ波長」と呼ばれる光学分野が注目されている。光の波長と同程度かもしくはそれ以下の長さの周期を持つ微細構造を利用することにより、光学素子の高機能化が実現できることが計算機シミュレーションによって明らかにされ、半導体微細加工技術を用いて素子の試作が試みられた。しかし、そのような素子を大量にかつ安価に製造することは非常に困難で、実用化に至った事例は極めて少ない。

本研究では、光学的物性の選択範囲の広さ、熱的安定性、耐光性の観点から、樹脂よりも性能的に優れているガラスを対象として、共鳴・サブ波長光学素子をモールド法の一つであるインプリント法で作製するための基盤技術の構築に取り組んだ。

第2章 サブ波長1次元周期構造の素子形状設計

可視域で機能する構造的複屈折波長板の開発を目標として、有効媒質理論を用いた素子形状の設計に取り組み、ガラスの屈折率、構造の周期、ガラスと空気の体積占有率、構造体高さを求めた。その結果、屈折率1.805(波長588nm)のガラスを用いた場合、波長400nm~800nmにおいて1/4波長板として機能するには、周期300nm、体積占有率0.7、構造体高さ約1000nmの1次元構造が必要ながわかった。

第3章 ガラスインプリント法による周期構造形成

ガラスは樹脂に比べて軟化温度が高く、モールドに大きな力がかかるため、樹脂成形に用いられているシリコンやシリカ等のモールドを用いることができない。そこで、耐熱性や機械的強度の

高いモールド材料の選択とその微細加工方法を検討した。本章では、微細加工が容易で耐熱性に優れたグラッシーカーボンを選択した。電子線描画及びドライエッチングを用いて周期 500nm 及び 300nm の 1 次元構造を形成したグラッシーカーボン基板をモールドとして用い、リン酸塩ガラス表面に周期構造を転写した。その結果、周期 500nm、構造高さ 350nm の 1 次元構造を 6mm×6mm の領域に形成できた。また、周期 300nm の場合は、構造高さ 210nm、面積 3mm×3mm の構造を成形することに成功し、インプリント法が微細な周期構造を広い面積にわたって形成するための有望な手法であることが実証できた。さらに、回転検光子法による位相差測定、及び厳密結合波解析を用いたシミュレーションより、周期 500nm、300nm の構造体のいずれにおいても、構造性複屈折による位相差が発生することがわかった。

第 4 章 炭化ケイ素モールドによる周期構造の形成

耐熱性と機械的強度に優れた炭化ケイ素基板をモールドに用いて、ガラスインプリントを行った。電子線描画及びドライエッチングで、炭化ケイ素基板上に周期 500nm の 1 次元構造を形成した。ドライエッチングに用いる CHF_3 ガス中の酸素分圧を変えることにより、モールドに形成した溝の壁面の傾斜角度を制御できることを見出した。得られた炭化ケイ素モールドを用いて周期構造の転写を行ったところ、溝の傾斜角度が小さくなると転写された構造体の高さが徐々に増加することが分かった。ゴム弾性理論に基づく有限要素法によるシミュレーションによって側壁傾斜角度と構造高さの関係を求めたところ、実験結果とよく一致し、モールド構造の最適化に有効であることが示唆された。

更に高い構造体を得ることを目的として、様々なモールド形状についてシミュレーションを行った。その結果、モールドの表面先端形状が平坦な場合には、成形時に平坦な部分に接するガラス中に停滞領域が生じるため、高い構造体が得られないことがわかった。また、表面先端に平坦な領域がなく放物線状のモールド場合には、高い構造体が得られる可能性が示唆された。さらに、周期が同一でも、モールドの溝幅が広いほど高い成形体得られることが示唆された。

シミュレーション結果をもとに、ドライエッチング条件を変えて表面先端形状が異なる炭化ケイ素モールドを作製し、リン酸塩ガラスに周期構造を転写した。その結果、表面先端形状が平坦なモールドよりも放物線状のモールドの方が、転写された構造体の高さが高くなることが分かった。また、シミュレーション通り、溝幅が広いほど高い構造体得られた。これらの知見をもとに、周期 500nm、溝側壁の傾斜角度 84 度、表面先端形状が放物線状で溝幅が広いモールドでガラスイン

プリントを行ったところ、これまでで最も高い 540nm の構造高さを達成した。

第 5 章 高屈折率ガラスの開発と構造的複屈折波長板の作製

1/4 波長板への応用を目指して高い位相差を達成するために、高屈折率ガラスの開発に取り組んだ。Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃ 系においてガラス形成範囲と物性を調べた結果、屈折率 1.82 (波長 588nm)、屈伏点 468°C、内部透過率 85%のガラスを開発することができた。このガラスを用いて、前章までの知見をもとに形状を最適化した炭化ケイ素モールドによるインプリントを行ったところ、得られた構造体の高さは、目標の 370nm に対して 150nm に留まった。そこで、ガラスの両面に周期構造を形成することを試みた。本研究で用いたモールドを上下に配置した成形装置の場合、ガラスの下面を冷却中にモールドから強制離型できないため、両者の熱膨張差による割れの発生が懸念されたが、そのような現象は見られず、上面および下面の構造高さがそれぞれ 170nm、150nm の周期構造体を成形することができた。得られた構造体の位相差を測定したところ、波長 400nm で 0.23 であり、目標とする位相差 0.25 にほぼ近い値を達成した。

第 6 章 今後の展開 (新規モールド材料と離型膜)

グラッシーカーボン及び炭化ケイ素以外のモールド材料の探索を行った。検討対象として耐熱性に優れた炭化タングステン、ダイヤモンド、白金を選定し、表面微細加工の可能性、及びガラス成形の可能性を調べた。その結果、炭化タングステンとダイヤモンドはドライエッチングで、また、白金は収束イオンビームで所望の形状に微細加工できることがわかった。試作したモールドを用いたガラス成形も可能であったが、モールド材料のコスト、微細加工時間および加工面の表面粗さ等に課題があった。

また、耐久性に優れた離型膜の開発を目指し、ガラスとモールドとの離型性を定量的に評価するための装置を開発した。成形温度に加熱されたガラスに接触するプローブの先端形状を工夫することにより、離型力測定の再現性向上を図り、例えば、ダイヤモンドライクカーボン離型膜の方が、非晶質カーボン離型膜よりも大きな離型力を必要とするが、膜の耐久性は前者の方が高いことが明らかになった。本装置は、複数の成分から構成される種々のガラスに対して、好ましい離型膜を探索するために応用できると期待される。

以上、ガラスインプリント法により、ガラス表面に周期数 100nm、高さ数 100nm の 1 次元周期構造

を作製できることを示すとともに、高い構造体を得るために必要なモールド形状を実験及びシミュレーションにより明らかにした。また、そのようなモールドを耐熱性、機械的性質にすぐれた炭化ケイ素から作製するための方法を開発した。更に、ガラスにおいて両面成形が可能であることを示した。これらの知見をもとに、モールド形状の検討、及び、そのモールドの作製方法を検討した。その結果、波長 400nm で位相差 0.23 の構造複屈折を示す波長板の作製に成功した。

Abstract

This thesis summarizes the studies on the next generation optical devices using glass-imprinting process which the author devoted to the period of doctoral course in Kobe University. The glass- imprinting process was developed in order to fabricate a sub-wavelength structure on glass at high temperature, which can be used for the form birefringence wave plate. Followings are brief summaries of each chapter:

Chapter 1. Introduction

Home information appliances require higher performance with the spread high speed and large capacity of information and telecommunication networks. Since many optical devices are built in the home information appliances, it is important to develop advanced optical devices and advanced optical elements, for the development of highly functional home information appliances. Recently, optics of resonance and sub-wavelength domain attracts much attention, since computer simulation has shown that high performance optical elements can be obtained by utilizing periodic structure with periods of the order of or shorter than wavelength of light. Therefore, optical elements utilizing the effects in the resonance and sub-wavelength domain have been produced using semiconductor microfabrication technologies. These elements have scarcely come into practical use, however, since it is very difficult to massproduce these elements at a moderate price.

I have studied the fabrication of an optical element by a glass-imprinting method, which is a kind of molding method, in order to construct the basic technology for the massproduction of the optical elements of the resonance and sub-wavelength domain at a moderate price. Since glasses are superior to polymers from the view point of wide variety of optical properties, thermal stability and light resistance, I have attempted to produce the optical elements made of glasses by the glass-imprinting method.

Chapter 2. Design of one-dimensional sub-wavelength periodic structure

Based on the effective medium theory, I have decided the refractive index of glasses, and the period, the volume fraction of glass to air and the height of periodic structure, which are

required for a form birefringence wave plate operating in visible wavelength region. It was found that the structure must have a height of 1000nm, a filling factor of 0.7 and a period of 300 nm, for the glass with a refractive index of 1.805 (588 nm wavelength), in order for the glass to act as a quarter wavelength plate in the wavelength region from 400 to 800nm.

Chapter 3. Molding of periodic structure by glass-imprinting process

Since glasses have deformation temperature much higher than polymers, the fabrication method of molds made of heat-resistant materials was investigated at first. One-dimensional structures with periods of 500 and 300 nm were fabricated on glassy carbon substrates, which are known to have heat-resistance and good micro-workability, using electron beam lithography and dry etching processes. The one-dimensional periodic structures on the carbon substrates were transferred to the surfaces of phosphate glasses by the glass-imprinting process. The structure with a period of 500 nm and a height of 350 nm and the structure with a period of 300 nm and a height of 210 nm were successfully transferred on the glass surfaces in the area of 6 mm × 6 mm and 3 mm × 3 mm, respectively. These indicate that glass-imprinting is a hopeful method to produce fine periodic structure on glass in a wide area. The measurement of retardation by a rotating analyzer and the rigorous coupled wave analysis showed that the structures with periods of 300 and 500nm generated retardation due to form birefringence.

Chapter 4. Molding of periodic structures using SiC molds

One-dimensional structures with a period of 500 nm were fabricated on SiC molds, which have heat resistance and high mechanical strength, using electron beam lithography and dry etching processes. It was found that the inclination of side wall of grooves was controlled by changing the partial pressure of O₂ gas in the CHF₃ etching gas. Imprinting using the SiC molds with different inclinations of groove side walls showed that the height of structure transferred on the glass surfaces increased gradually with a decrease in inclination angles of groove side walls of the molds. This result agreed well with the simulation result using finite element method (FEM) based on rubber elasticity theory, indicating that the FEM is valid for the optimization of mold shapes.

Further analysis using the simulation suggested that the stagnant region occurs in glass

during imprinting by the mold which has a periodic structure with a flat top shape, which interferes the formation of structure with high aspect ratio. In addition, it was suggested that the aspect ratio of the transferred structure on glass increased with an increase in sharpness of the top shape of the mold groove structure, and with an increase in mold groove width. According to these knowledge, the SiC mold with the structure of parabolic shaped top was fabricated using an optimized etching condition. The imprint experiments showed that the structure height transferred on glass was greater for the mold of parabolic shaped top than for the mold of flat top, and that the height was greater for the mold of wider grooves than for the mold of narrower grooves. These empirical results agreed well with the results of simulation. Based on these results, the structure with a period of 500nm, an inclination of 84 degree of side wall of grooves and parabolic shaped top was fabricated on the SiC surface. We attained the periodic structure with a height of 540nm on the glass using this method.

Chapter 5. Development of high refractive index glass and production of a form birefringence wavelength plate.

Methods to obtain high retardation were sought, in order to produce a quarter wavelength plate. High refractive index glasses were developed, first of all. A glass with a refractive index of 1.82 (588 nm wavelength), a deformation temperature of 468°C and an internal transmittance of 85% was developed from the study on glass formation and optical and thermal properties in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system. Although the imprint experiment was carried out for this glass using the SiC mold mentioned-above, the height of the structure obtained in this glass was 150 nm, which was half as much as the desired value (370 nm). Then, I attempted to form the structures on both side of glass by glass-imprinting method to overcome this problem. It was worried that fracture happened in the glass owing to the mismatch of thermal expansion coefficient between the glass and mold, since the lower mold was removed from the glass after cooling. Nevertheless, the glass was removed from the mold without fracture during cooling. The structures with heights of 170 and 150 nm were formed on both sides of the glass. This glass showed a retardation of 0.23 at 400nm wavelength, which was near the target value (0.25).

Chapter 6. Future Problems (New mold materials and demolding thin films)

The micro-workability was investigated for the heat-resistance materials such as tungsten carbide, diamond and platinum substrates, in order to utilize the materials other than glassy carbon and SiC as mold materials. In addition, the transferability of structure to glass surfaces was also investigated using the molds made of these materials. One-dimensional periodic structure was successfully fabricated on the tungsten carbide and diamond molds by dry etching method and on the platinum mold by focused ion beam method, the periodic structure on the molds was successfully transferred to the glass surfaces by the glass-imprinting process. However, the roughness of mold, the fabrication time of mold and the cost of materials, however, remained as problems.

The apparatus to evaluate quantitatively the demolding characteristics was developed. The repeatability of the measurement was attained by improving the shape of probes. It was found that the mold coated with the diamond-like carbon as a demolding film had a higher endurance than that coated with amorphous carbon film, although the former required a higher force for demolding than the latter. It was expected that this measurement was applicable to explore the demolding film for various multi-component glasses.

In summary, it was shown that one-dimensional periodic structure with periods of several hundreds nanometer and heights of several hundreds nanometer could be formed on glass surfaces by glass-imprinting method. The shape of structure of mold which was suitable to form the structure with high aspect ratio on glass was clarified from the comparison of experiments and simulation. The method to fabricate the desired shaped structure on SiC molds, which have thermal resistance and high mechanical strength, was developed. In addition, it was shown that it was possible to form structures on the both sides of a glass plate by using bifacial imprinting. From these knowledge, we successfully produced a wavelength plate which showed a form birefringence with a retardation of 0.23 at 400 nm wavelength.

目次

第1章 緒論	1
1-1 本研究の背景.....	1
1-1-1 次世代光学素子に求められる基盤技術.....	1
1-1-2 光学素子におけるガラスの優位性.....	2
1-1-3 ガラスインプリント法の進展の経緯.....	4
1-1-3-1 ガラスモールド法.....	4
1-1-3-2 ナノインプリント法.....	5
1-1-3-3 ガラスインプリント法.....	6
1-2 研究課題の設定.....	6
1-3 本論文の構成.....	7
第2章 サブ波長1次元周期構造の素子形状設計	8
2-1 緒言.....	8
2-2 サブ波長周期構造における構造的複屈折の原理.....	8
2-3 構造パラメータの設計.....	10
2-4 結言.....	13
第3章 ガラスインプリント法による周期構造形成	14
3-1 緒言.....	14
3-2 微細構造グラッシーカーボン(GC)モールド作製.....	14
3-2-1 電子線(EB)描画法による GC 基板表面へのレジストパターン形成.....	14
3-2-2 GC 基板表面の微細加工.....	15
3-3 ガラスの成形温度の予測.....	17
3-3-1 粘度測定の方法.....	17
3-3-2 粘度測定条件.....	19
3-3-3 屈伏点によるガラス成形温度の予測.....	20

3-4	ガラス成形による微細周期構造転写	22
3-4-1	ガラス成形プロセス	22
3-4-2	GC モールドを用いた周期構造の形成	25
3-4-3	大面積周期構造の形成	28
3-5	光学特性評価	29
3-5-1	回転検光子法による位相差測定の実理および測定方法	29
3-5-2	位相差測定と計算値の比較	32
3-6	結言	35
第4章 炭化ケイ素モールドによる周期構造形成		37
4-1	緒言	37
4-2	微細構造 SiC モールドの作製とガラス成形	37
4-2-1	電子線(EB)描画法によるSiC 基板表面へのレジストパターン形成	37
4-2-2	ドライエッチングによるSiC 基板表面の微細加工	38
4-2-3	SiC モールド表面へのカーボン離型膜成膜	38
4-2-4	SiC モールドでのガラス成形	38
4-2-5	有限要素法による成形シミュレーション	40
4-2-6	シミュレーション結果と成形体の断面形状との比較	41
4-2-7	ドライエッチング条件と微細構造形状の関係(溝側壁角度制御)	42
4-2-8	シミュレーションによるモールド形状と成形性の相関の検討	45
4-2-9	先端が放物線形状のSiC モールドの作製とガラス成形	48
4-3	結言	51
第5章 高屈折率ガラスの開発と構造型複屈折波長板作製		52
5-1	緒言	52
5-2	短周期モールドの作製とガラス成形	52
5-2-1	SiC モールドの作製	52
5-2-2	短周期SiC モールドを用いたガラス成形	52
5-3	位相差測定	55

5-4	高屈折率低屈伏点ガラスの組成開発	55
5-4-1	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのガラス化範囲検討	56
5-4-2	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの物性	57
5-5	構造的複屈折 1/4 波長板の素子形状設計	59
5-6	BGB ガラスのガラス成形	60
5-6-1	SiC モールドによる片面成形	60
5-6-2	BGB への両面成形	62
5-7	光学特性評価	63
5-7-1	両面成形体の位相差測定	63
5-7-2	両面成形体の透過率測定	64
5-8	結言	66
第6章	今後の展開(新規モールド材料と離型膜)	67
6-1	緒言	67
6-2	モールド材料に関する検討	67
6-2-1	炭化タングステン(WC)の微細加工	67
6-2-2	ダイヤモンドの微細加工	68
6-2-3	白金の微細加工	69
6-3	離型特性評価	69
6-3-1	測定プローブとサンプル形状	70
6-3-2	円錐プローブを用いた離型力特性	71
6-3-3	半球プローブを用いた離型力測定	72
6-3-4	カーボンとダイヤモンドライクカーボンの比較	73
6-4	結言	74
第7章	結論	76
	謝辞	78

参考文献.....79

研究業績リスト.....84

第1章 緒論

1-1 本研究の背景

1-1-1 次世代光学素子に求められる基盤技術

情報通信ネットワークの普及によって飛躍的に向上した情報の送受信環境をプラットフォームとして、それを追うようにディスプレイ、ストレージ、撮像機器など、様々なハードウェアに関わる技術革新が連鎖的に起こっている。そこでの光技術の貢献は非常に大きく、今後もさらなる発展が求められている。その期待に応えるためには、これまで「科学」として積み上げてきた光学を、揺ぎ無い「技術」に作り上げていく必要がある。そこで重要なことは、ユーザー側にとっては、高画質画像などの大容量データの取り込み、保存・読み出しがストレスなく容易にできること、一方、製造側にとっては、これまで膨大なエネルギーを要していた光学機器の製造プロセスを大幅に簡素化でき、部品数の削減、製品の小型化、省エネ化が実現することであろう。

このような社会的背景を鑑み、本研究では、今後の情報家電分野や情報通信分野で必須の光技術の分野において、次世代の情報入出力機器に必要な光学素子の製造プロセスに着目した。光学素子の分類について、図 1-1 に模式的に整理した。[1] この分野のものづくりは、「光学設計」、「光学材料」、「微細加工」に集約される。屈折率や分散など、設計で決められた物性の材料を開発し、それを精密に加工することで素子が出来上がる。1980 年頃までは、レンズ、プリズム、回折格子という 3 つの光学素子を基盤として、幾何光学と波動光学の分野で様々な理論が構築された。先行する理論あるいは光学設計がものづくりに指針を与え、後を追うものづくりがニーズに確実に応え、かつ理論と設計の高度化を促すという連鎖が現在でも続いている。

1990 年代に入ると、「共鳴・サブ波長」と呼ばれる新たな光学分野が注目されはじめた。光の波長レベルあるいはそれ以下の長さの周期をもつ微細な構造を使えば、従来よりも更に高機能化が実現することが、計算機シミュレーションによって次々に明らかにされ、その後、シリコン等の半導体微細加工技術の急速な発達と共に、素子の試作も盛んに行われた。例えば、構造の周期が入射する光の波長の整数倍の場合は、古典的な回折が発生する他、周期構造内での光波の共鳴による強い反射や光の閉じ込めが起こる。構造の周期が更に短くなると、回折や光波共鳴は発生せず、微細構造は周期を構成する材料と空気の平均屈折率の物質とみなすことができ、偏光分離[2-3]、複屈折[4-7]、反射防止[8-10] などの機能が発現する。これらの機能は次世代の情報家電分野や情報通信分野で強く求められているが、現在まで実用化された素子は極めて少なく、情報家電製品などの汎用機器に搭載されるまでには至っていない。その理由は、月産数百万個以上の製造規模と低コストの障壁が、あまりにも高すぎたからであろう。そこで、本研究では、高

い機能の発現が期待できる「共鳴・サブ波長光学素子」を、民間企業が得意とする「モールド法」[11] で作製するための基盤技術の構築に取り組むこととした。

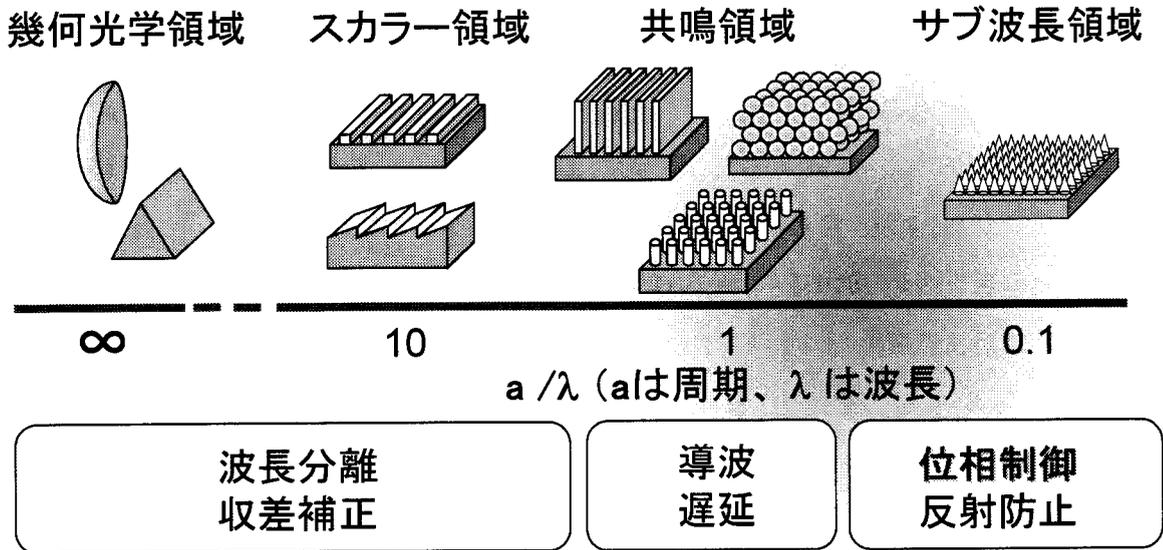


図1-1 光学素子の分類

1-1-2 光学素子におけるガラスの優位性

これまでの光学素子には、その透明性の高さからガラスと樹脂が使われてきたが、ガラスの屈折率や分散値の選択範囲は樹脂よりも広く(図 1-2)、また、光学素子の温度特性も樹脂より遥かに安定である。例えば、図 1-3 に示すように、ガラスレンズは樹脂レンズに比べて焦点距離やレンズ開口数(NA)に対する波面収差の温度特性が優れていることが知られている。これは、ガラスの膨張率が樹脂に比べて小さく、その結果、屈折率の温度依存性が小さいためである。さらに、光学素子の長期信頼性(耐熱性・耐候性・耐光性)の観点でも樹脂よりガラスの方が圧倒的に有利である。したがって、ガラスをベースにした高度な光学素子を樹脂並の容易さで超精密かつ高速に成形するための技術開発の意義は大きい。

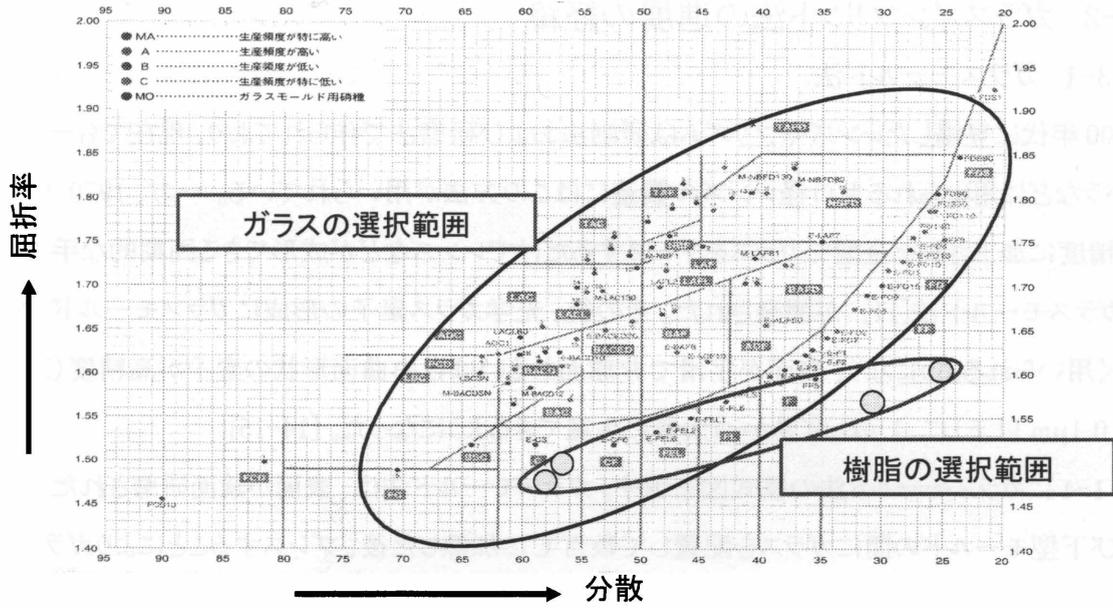


図1-2 代表的なガラスおよび樹脂の屈折率と分散値の選択範囲 (ガラスの分散と屈折率の関係は文献[12] による)

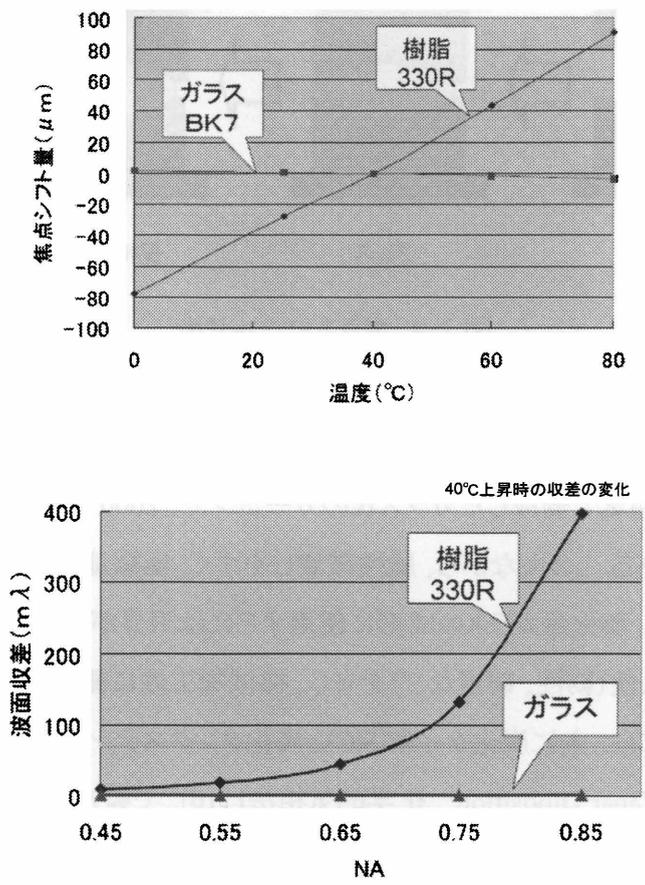


図1-3 ガラスレンズおよび樹脂レンズの、(上)焦点距離の温度依存性、(下)気温が40°C上昇した際の波面収差のレンズ開口数(NA)依存性(樹脂の屈折率の温度依存性は文献[13] による)

1-1-3 ガラスインプリント法の進展の経緯

1-1-3-1 ガラスモールド法

1600年代に登場したレンズやプリズムは研削法および研磨法で作られており、現在でも一眼レフカメラなどに用いられる大口径レンズの製造にはこの方法が用いられている。一方、1970年代に高精度に加工された金型でガラスをプレスするだけでレンズなどが成形できる画期的な手法であるガラスモールド法[11]が開発された。その後、光学ガラス素子の形成にガラスモールド法が幅広く用いられるようになり、表面が平滑で非球面あるいは自由曲面形状の素子が高精度(形状精度 $0.1\mu\text{m}$ 以下)に、しかも容易かつ大量に生産できるようになった。[14-15]

図1-4にガラスモールド法の模式図を示す。ガラスモールド法は、表面が鏡面研磨された上型および下型モールドの間にガラスを配置して数百℃に加熱した後、プレスすることによりガラスを非球面あるいは自由曲面形状に成形する方法である。

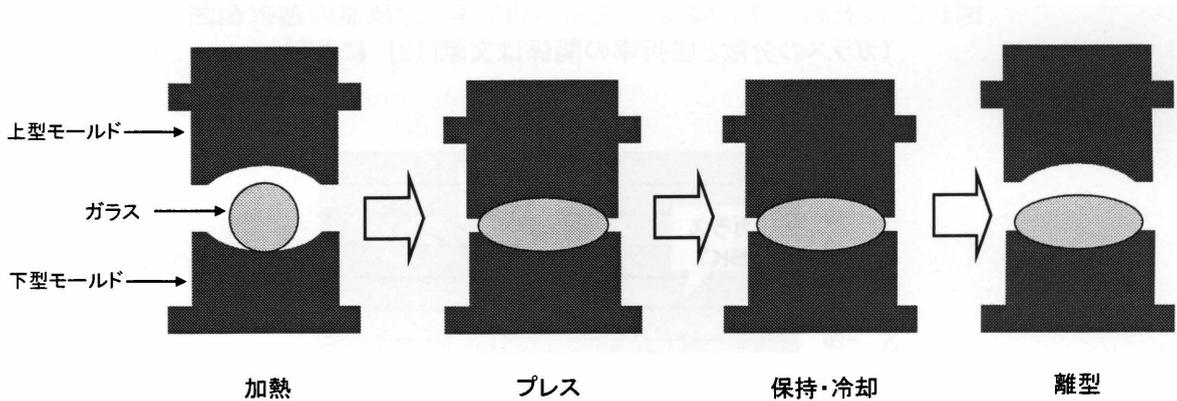


図1-4 ガラスモールド法

当初、ガラス成形に用いられたモールド材料はグラッシーカーボン(GC)である。これは、有機物を高温の不活性雰囲気中で焼成したガラス状のカーボンで、 2000°C 以上の耐熱性とガラスとの低い反応性に特徴がある。しかしながら、脆性破壊しやすく、極微量でも酸素が存在する雰囲気では使用できないため、酸化物ガラスの成形に使用するには限界があった。その後、数百℃の成形温度でも十分な耐久性(靱性、硬度など)を有し、機械加工性に優れた材料の探索が行われ、近年のモールド材料には、主に炭化ケイ素(SiC)と炭化タングステン(WC)が用いられている。SiCはCVD法(Chemical Vapor Deposition: 化学的気相法)[16]で製造される純度の高い材料である。一方、WCは焼結法で製造され、ニッケル(Ni)やクロム(Cr)などの数種類の添加物が加えられている。これらの材料の加工には、ガラスレンズの場合と同様に研削法および研磨法が用いられている。

更に、重要な技術が離型膜である。SiC や WC も GC と同様に炭素が主成分の材料であるため、高温で酸化物ガラスと接触すると表面が酸化され、成形レンズの表面粗れやモールドとガラスとの融着を引き起こす。したがって、モールド表面には、ガラスと濡れ難く、機械的強度に優れた離型膜を形成する必要がある。離型膜の材料としては白金(Pt)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)などの貴金属、あるいは酸化クロム(Cr_2O_3)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ホウ素(BN)、窒化チタニウム(TiN)、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)などが知られており、材料の選択だけではなく、その膜構成や成膜プロセスが重要である。[17-22] また、中間層と表層の 2 重構造になっている場合もある。これは、SiC や WC と離型膜との密着性を向上させることが目的で、中間層にはカーボンや Cr などを添加した貴金属や、TiN、AlN などが用いられている。

1-1-3-2 ナノインプリント法

ナノインプリント法は、1995 年に米プリンストン大学の Chou 教授らが報告した技術であり [23-25]、電子ビームリソグラフィとドライエッチングによりナノスケールに加工された微細構造を有するシリコン等からなるモールドを樹脂に押し付け、紫外線あるいは熱を用いて構造を転写する方法である。[26-29] 図 1-5 にナノインプリント法の模式図を示す。ナノインプリント法は、フォトリソグラフィ、X線リソグラフィに比べて非常に簡便な装置で、モールド上のパターンを容易に複製できるため、ステッパーに代表される光学的なパターン複製の際に問題となる光回折限界による制限を受けない特徴を持つ。

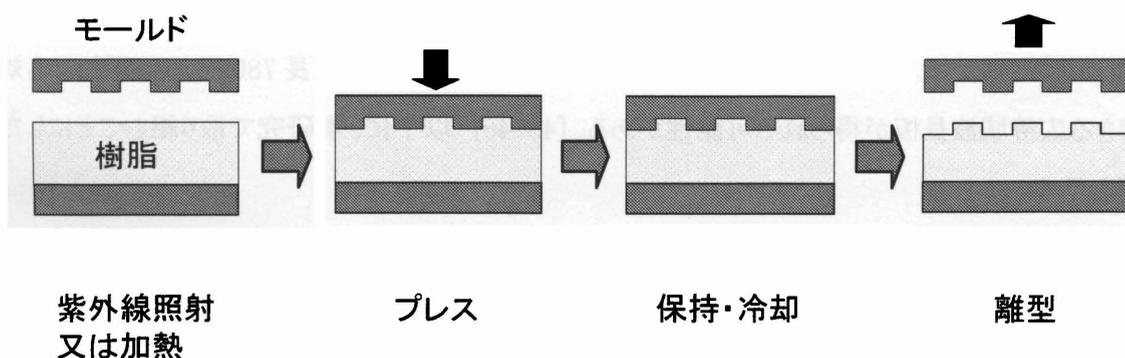


図 1-5 ナノインプリント法の概要

近年、国内外においてナノインプリント技術の産業化が現実のものとなりつつある状況において、ナノインプリント装置や転写材料、モールド、離型材などのナノインプリント用部材への企業の

進出が相次ぎ、実用化が急速に進展している。[30] その応用分野として、(1)LCD、PDP のフラットパネルディスプレイにおける導光板[31]、反射防止機能素子[8-10]、マイクロレンズアレイ[32]、などの光学デバイス、(2)DVD、磁気ディスクなどのパターンメディア[33]、(3)燃料電池デバイス[34] などが挙げられる。

1-1-3-3 ガラスインプリント法

ガラスの分野では上述のように、ガラスモールド法により高精度に光学レンズを成形する技術があった。この技術にナノインプリント法を組み合わせる事ができれば、ガラス表面に微細構造を安価かつ大量に形成できるようになるものと期待される。数百℃の高温域でガラス表面にナノレベルの微細構造を精密に形成する「ガラスインプリント法」において重要な要素技術は、耐熱かつ高い機械的強度を有するモールド材料表面へのナノレベルの微細加工、ならびに数百℃の温度域でのガラス表面へのナノレベルの周期構造の転写が挙げられる。しかしながら、現在のナノインプリントに用いられるモールドは樹脂のみに対応可能なシリコンあるいは石英であり[35-37]、ガラス成形用の耐熱モールドならびに成形に関する研究例は少ない。[38-39]

1-2 研究課題の設定

本研究では、直径数 mm ϕ 以上のガラス表面に、構造的複屈折を発現する 1 次元周期構造を形成することを目標とした。構造的複屈折は、サブ波長オーダーの周期構造により発現する。[40-42] 周期構造の形状を最適化することで透過光に対して広い波長帯域で位相差を発生させることができ、例えば、現在使われている水晶などの素材では対応不可能な、ブルーレイディスクドライブで使われている波長 405nm、DVD の波長 633nm、CD の波長 780nm のいずれにも対応できる広帯域波長板が得られる可能性がある。[43-46] 以下に、本研究で取り組むことにした課題を示す。

1) 素子形状設計

有効媒質理論法(Effective Medium Theory : EMT) [47-48] によって光学シミュレーションを行う。可視域の波長帯で構造的複屈折によって位相差が発現し、かつガラスインプリント法で作製可能な形状を設計する。

2) ガラス成形用モールド材料への微細加工およびガラス成形

数百℃以上の耐熱性と、成形に十分な機械的強度を有するガラス成形用モールドを開発し、ガラスが軟化する数百℃の高温下でガラスに精密に転写する。本研究では、光ディスクドライブ用ピックアップ光学系に実装する波長板を想定して、最終的には転写面積を 3mm 角以上とする。

3) ガラス成形に関わる解析

有限要素法(Finite Element Method : FEM)に基づいたガラス成形シミュレーションによる解析を行い[49-51]、モールド表面の微細周期構造の形状と、計算によって予測された成形体の構造を明らかにし、インプリント法でのガラス成形に適したモールド形状を設計する。

4) ガラス成形された素子の評価

ガラス成形した素子形状を走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)などにより測定する。一方、回転検光子法[52-53] による位相差の実測結果と、厳密結合波解析理論法(Rigorous Coupled Wave Analysis : RCWA) [54] による光学シミュレーションとの相関を明らかにする。

1-3 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。

第2章では、有効媒質理論による光学シミュレーション計算を用い、可視域の波長帯において1/4波長板として機能し得る位相差($\delta' = 0.25$)が発現する形状の設計について述べる。

第3章では、電子線描画法とドライエッチングにより、GCモールド表面への微細加工性を検討し、周期構造を作製した結果について述べる。また得られたモールドを用いてガラス表面への周期構造の形成を試み、その形状評価を行うとともに、光学特性の評価を行った結果について述べる。

第4章では、有限要素法による成形シミュレーションによってモールドの形状最適化を行うと共に、ガラス成形中のガラス粘性体が微細構造にどのように充填されるかを予測した結果について述べる。また、耐久性に優れたSiCをモールド基板表面に、成形シミュレーションで予測した最適形状になる様に電子線描画法とドライエッチングによって周期500nmの1次元周期構造を形成し、ガラス成形した結果と、成形体の光学特性評価の結果について述べる。

第5章では、波長405nmで位相差 $\delta' = 0.25$ の実現に向けて、周期300nmのSiCモールドの作製と、新規高屈折率ガラス材料の開発、および波長板の作製と評価について述べる。

第6章では、今後、ガラスインプリント技術が発展して行く上で重要な信頼性の高い微細構造モールド材料の探索と、モールドとガラスとの離型性の定量的評価方法に関して検討した結果を述べる。

第7章では、本研究において得られた結果を統括し、結論とする。

第2章 サブ波長 1次元周期構造の素子形状設計

2-1 緒言

本章では、ガラスインプリント法による素子の成形を想定して、構造的複屈折により発現する位相差を有効媒質理論に基づいて計算した結果について述べる。

サブ波長周期構造は、光波に対して平均的な屈折率(有効屈折率)を持つ媒質と見なすことができ、1次元周期構造の場合、格子の線に平行な方向と垂直な方向で有効屈折率が異なる構造的複屈折が発生する。格子の線に電界成分が平行なTE(Transverse Electric)偏光と、格子の線に電界成分が垂直なTM(Transverse Magnetic)偏光の伝搬速度に差が生じ、透過光に位相差が発現するため、波長板として機能する。[43-46] 図2-1に1次元周期構造を利用した構造的複屈折波長板の原理を示す。

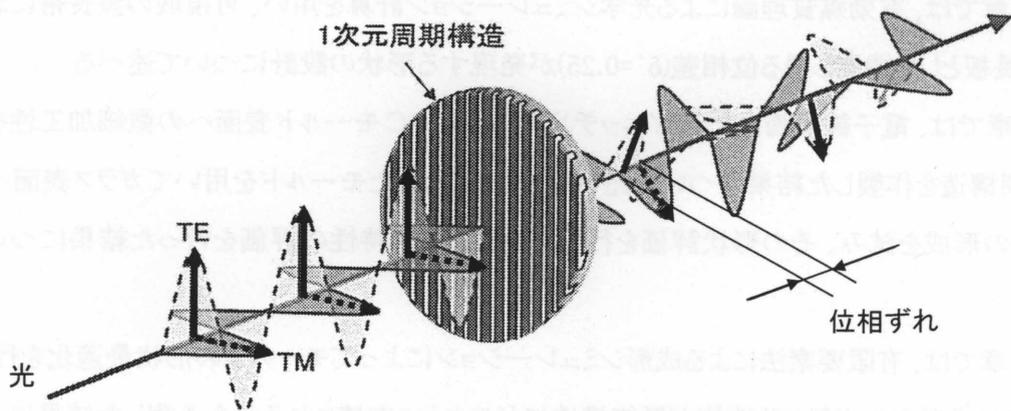


図 2-1 1次元周期構造を利用した構造的複屈折波長板の原理

サブ波長構造を有効屈折率の媒質で置き換える考え方は有効媒質理論(Effective Medium Theory : EMT)と呼ばれる。[47-48] この理論を用いて、構造的複屈折によって発現する位相差(δ')と構造パラメータの関係について計算した。次に、ブルーレイディスクドライブで使われている波長405nm、DVDの波長633nm、CDの波長780nmのいずれにおいても位相差 $\delta' = 0.25$ (1/4波長板)として機能するための素子形状を設計した。

2-2 サブ波長周期構造における構造的複屈折の原理

有効媒質理論によれば、図 2-2 に示すような周期構造の場合、平均屈折率は電界成分が周期構造と平行な TE 偏光と垂直な TM 偏光に対して、式(1-1)および(1-2)のようになる。こ

ここで、 n_1 および n_2 は各々の媒質の屈折率、 Λ は周期、 f は体積占有率(filling factor)を示す。

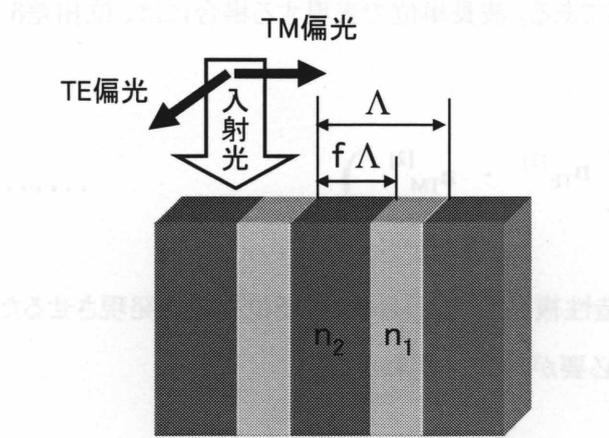


図 2-2 有効媒質理論における周期構造

$$n_{TE} = \sqrt{(1-f) \cdot n_1^2 + f \cdot n_2^2} \quad \dots\dots\dots(1-1)$$

$$n_{TM} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(1-f)}{n_1^2} + \frac{f}{n_2^2}}} \quad \dots\dots\dots(1-2)$$

式(1-1)および式(1-2)には周期 Λ に関する情報は全く入っておらず、波長(λ)に比べて Λ が十分小さい場合($\Lambda < \lambda/10$)のみ有効である。 Λ がもう少し大きい場合を考慮すると、平均屈折率 $n_{TE}^{[2]}$ 、 $n_{TM}^{[2]}$ の近似式は、以下の式(1-3)および(1-4)で表される。

$$n_{TE}^{[2]} = \sqrt{n_{TE}^2 \cdot \left\{ 1 + (\pi^2/3) \cdot (\Lambda/\lambda)^2 \cdot f^2 \cdot (1-f)^2 \cdot \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{n_{TE}^2} \right\}} \quad \dots\dots\dots(1-3)$$

$$n_{TM}^{[2]} = \sqrt{n_{TM}^2 \cdot \left\{ 1 + (\pi^2/3) \cdot (\Lambda/\lambda)^2 \cdot f^2 \cdot (1-f)^2 \cdot (n_1^2 - n_2^2)^2 \cdot n_{TE}^2 \cdot \left(\frac{n_{TM}^2}{n_1^2 \cdot n_2^2} \right)^2 \right\}} \quad \dots\dots\dots(1-4)$$

ここで n_{TE} 、 n_{TM} は式(1-1)、(1-2)より求めた平均屈折率であり TE 偏光と TM 偏光との間の位相差 δ [rad]は、式(1-5)のように表される。

$$\delta = (2\pi / \lambda) \cdot h \cdot \left(n_{TE}^{[2]} - n_{TM}^{[2]} \right) \dots\dots\dots(1-5)$$

ここで、hは構造の高さである。波長単位で表現する場合には、位相差δ'は、式(1-6)のように表される。

$$\delta' = (h / \lambda) \cdot \left(n_{TE}^{[2]} - n_{TM}^{[2]} \right) \dots\dots\dots(1-6)$$

以上のことから、構造的複屈折により目的とする位相差を発現させるためには、図 2-3 に示すΛ、f、h、n₂を制御する必要があることがわかる。

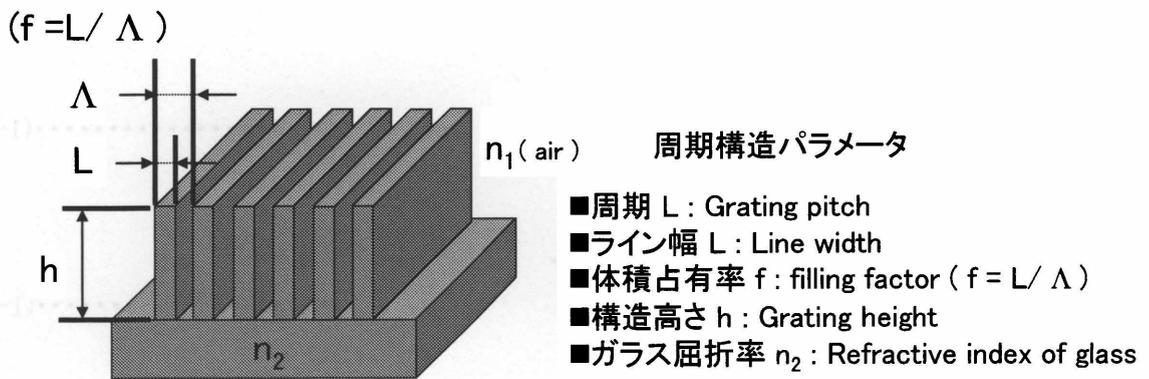


図 2-3 構造的複屈折により発現する位相差に対する周期構造パラメータ

2-3 構造パラメータの設計

位相差を左右するパラメータであるΛ、f、h、n₂の依存性について、有効媒質理論に基づく式(1-6)を用いて計算を行った。計算に用いたn₂を表2-1に示す。[55] Λが小さい程広い波長帯域で位相差が発生するが、次章で述べる周期構造の作製上の難易度から、ここではΛ=300nmとした。

表 2-1 ガラスの各波長における屈折率

Glass name	Refractive index			
	λ = 405 nm	λ = 588 nm	λ = 633 nm	λ = 780 nm
U-SK55M	1.605	1.589	1.587	1.583
U-Lak64M	1.672	1.651	1.649	1.643
U-SF6M	1.864	1.805	1.799	1.787

(ユニカミノルタオプト社内で作製したガラス)

図 2-4 は、 $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $h=500\text{nm}$ とした場合の波長 405nm、633nm、780nm における f と δ' との関係である。各波長における δ' は、 f が 0.4 の時に最大となった。また、 $f \geq 0.7$ の領域で δ' の波長依存性が小さくなる傾向が見られた。そこで、 $f=0.7$ 、 $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、とした場合の h と δ' との関係を計算した。結果を図 2-5 に示す。いずれの波長においても δ' は h の増加に伴い大きくなり、位相差 $\delta'=0.25$ を発現するためには、構造高さ (h)=1600~1800nm が必要であることがわかった。

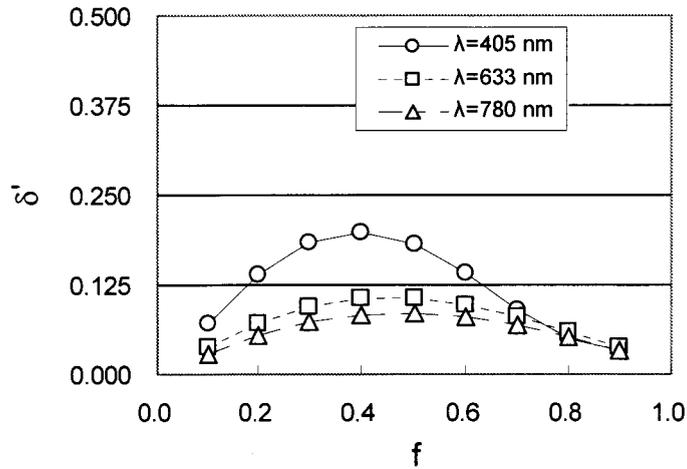


図 2-4 有効媒質理論によって求めた f と δ' の関係
 $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $h=500\text{nm}$ の場合

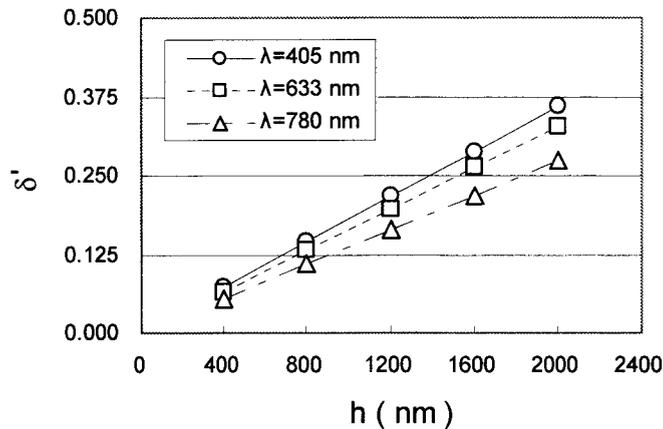


図 2-5 有効媒質理論によって求めた h と δ' の関係
 $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ の場合

図 2-6 は、 $n_2=1.589$ 、 $n_2=1.651$ 、 1.805 (いずれも波長 588nm) の 3 種類の屈折率のガラスについて、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ 、 $h=500\text{nm}$ とした場合の n_2 と δ' との関係である。いずれも波長においても n_2 が高い方が δ' が大きくなることがわかる。

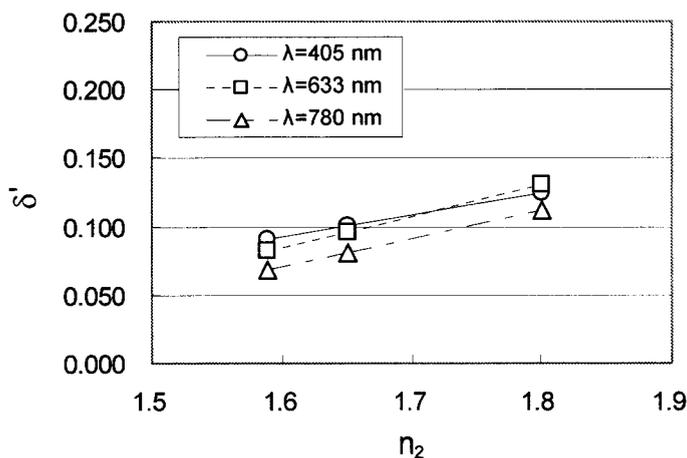


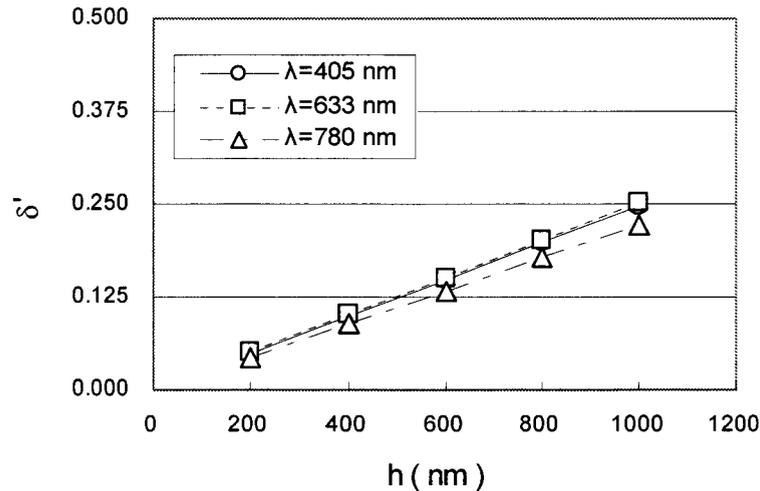
図 2-6 有効媒質理論によって求めた n_2 と δ' の関係

$n_2=1.589$ 、 $n_2=1.651$ 、 1.805 (いずれも波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ 、 $h=500\text{nm}$ の場合

以上の計算結果より以下の 3 つの指針が得られた。

- (1) 各波長における位相差 (δ') は $f=0.4$ で最大値となる。
- (2) f に関して、波長 405nm、633nm、780nm のいずれの波長においても δ' の波長依存性が小さくなる f は約 0.7~0.9 の範囲である。
- (3) 媒質の屈折率 n_2 が高い方が位相差が大きくなる。

上記(1)~(3)の結果を踏まえ、波長 405nm、633nm、780nm のいずれでも位相差 $\delta'=0.25$ を達成するために必要な構造高さを、表 2-1 の中で最も屈折率が高い 1.805(波長 588nm)のガラス(U-SF6M)を用いて計算した結果を図 2-7 に示す。ここで、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ とした。図から明らかのように、1/4 波長板として機能するためには、 $h=1000\text{nm}$ が必要であることがわかった。

図 2-7 hと δ' の関係

$n_2=1.805$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ の場合

2-4 結言

第2章では、有効媒質理論法による光学シミュレーションに取り組み、以下の結論を得た。

1. 構造周期(Λ)、体積占有率(f)、構造高さ(h)、ガラスの屈折率(n_2)が、構造複屈折により発現する位相差(δ')に与える影響について調べ、下記の(1)~(3)の結果を得た。

(1) $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $h=500\text{nm}$ とした場合、波長 405nm、633nm、780nm における δ' は $f=0.4$ の時最大となるが、 δ' の波長依存性が小さくなる f は約 0.7~0.9 の範囲であった。

(2) $n_2=1.589$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ とした場合、 δ' は h の増加に伴い大きくなり、波長 405nm、633nm、780nm のいずれでも 1/4 波長板($\delta'=0.25$)として機能するためには、 $h=1600\text{nm}$ 必要である。

(3) n_2 が大きい方が、高い位相差の発現に有利である。

2. $n_2=1.805$ (波長 588nm) のガラスを用いて、波長 405nm、633nm、780nm のいずれの波長においても位相差 $\delta'=0.25$ を発現するためには、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ 、 $h=1000\text{nm}$ が最適であった。

第3章 ガラスインプリント法による周期構造形成

3-1 緒言

ガラスインプリント法は、数百℃の高温域で波長オーダーの微細構造をガラス表面に精密に形成する方法である。レンズの製造に用いられているガラスモールド法は表面が平滑な非球面や自由曲面形状のガラス素子作製方法である。また、樹脂のパターニングに用いられているナノインプリント法の場合、微細構造モールドにはシリコンあるいは石英が用いられており、高温での耐久性が求められるガラス成形に用いることができない。

一般に、ガラスレンズの成形には炭化珪素(SiC)や炭化タングステン(WC)が使われる。したがって、高温でガラス表面に微細構造を転写するためには、このような超硬材料への微細加工が必要となる。本研究では、その前段として、ドライエッチングでの加工が比較的容易なグラッシーカーボン(GC) [56] を用いた微細構造モールドの作製を試みた。

3-2 微細構造グラッシーカーボン(GC)モールドの作製

3-2-1 電子線(EB)描画法による GC 基板表面へのレジストパターン形成

図 3-1 に示す様に、表面が光学研磨された大きさ 25mm×25mm、厚み 2mm の GC 基板(東海カーボン GS20SS)に、メタルマスクとして WSi をスパッタ成膜し、その表面にスピコートしたレジストに電子線(EB)描画にてパターンを形成した。

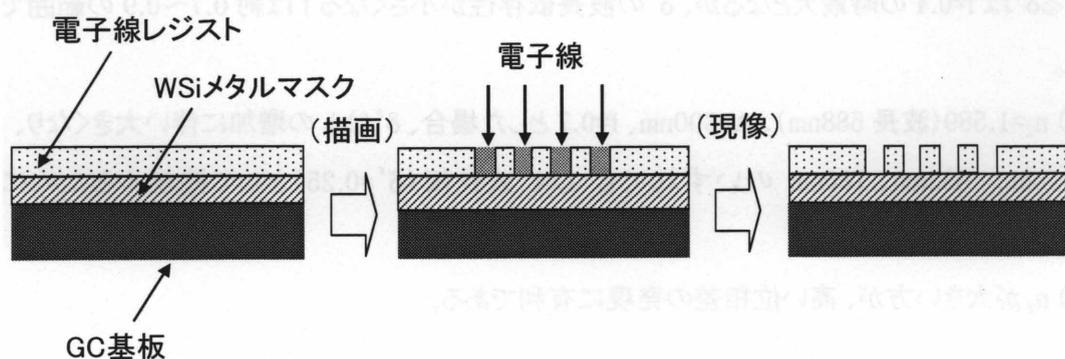


図 3-1 GC 基板へのレジストパターン形成プロセス

(a)メタルマスク成膜方法

DC スパッタリング成膜装置(クライオバック DCG-100)により、WSi ターゲット(三井金属 組成重量比 W:Si=1:1)を用いて成膜した。成膜条件は DC パワー150W、Ar ガス流量 10sccm、チャン

パー内圧力 0.5Pa、成膜時間 1 分、基板温度 350°Cである。この条件で得られる WSi の膜厚は 30nm であった。

(b) EB レジスト塗布方法

GC 基板表面に成膜したメタルマスク層の表面にEBレジスト(日本ゼオン ZEP520A)を回転数 4000rpm、回転時間 60 秒でスピコートした。レジスト膜厚は約 500nm であった。得られた基板を 180°C、3 分間ベーキングした。

(c)EB 描画方法

GC 基板の上にスピコートしたレジスト表面に1次元周期構造(周期 500nm および 300nm)を描画した。描画には EB 描画装置(エリオニクス ELS-5700)を用いた。描画条件は、パターン面積 $0.6 \times 0.9\text{mm}^2$ 、加速電圧 50kV、電流値 500pA、操作速度 50mm/sec、電子線のドーズ量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。パターン面積の描画時間は、各々 $0.6 \times 0.9\text{mm}^2$ の場合は約 10 分、 $3 \times 3\text{mm}^2$ の場合は約 2 時間、 $6 \times 6\text{mm}^2$ の場合は約 7 時間であった。

(d)現像方法

o-キシレン(和光純薬)により 20°C、1 分間現像し、リンス液(日本ゼオン ZMB-B)にて洗浄した。

3-2-2 GC 基板表面の微細加工

レジストパターンをマスクとして、誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング装置(サムコ RIE-200iP)を用いてドライエッチングを行った。図 3-2 にドライエッチングプロセスを示す。各工程の条件は以下の通りである。

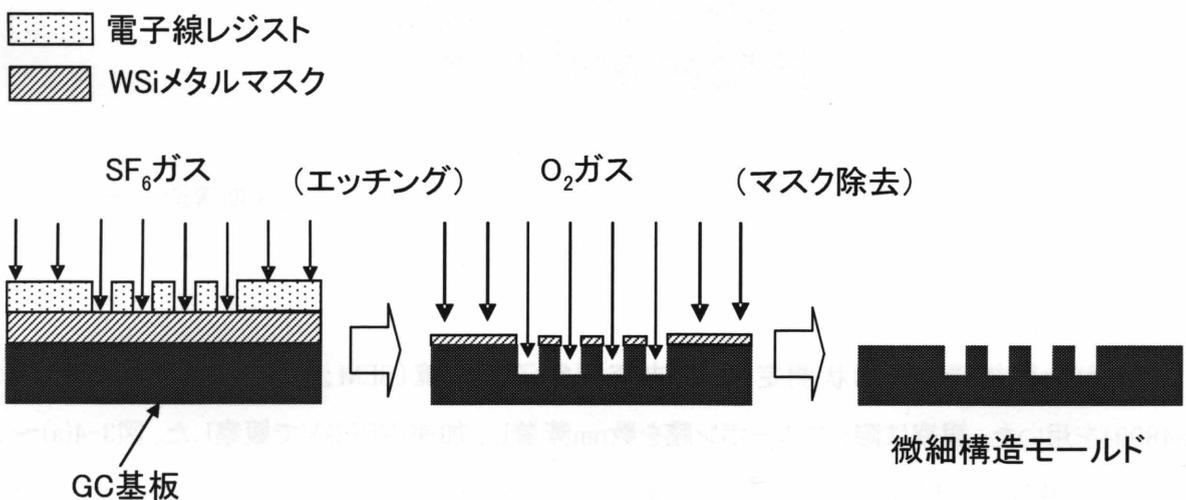


図 3-2 GC 基板のドライエッチングプロセス

(a)WSi メタルマスク層のエッチング方法

レジストパターンをマスクとして、 SF_6 ガスを用いて WSi メタルマスク層のエッチングを行った。エッチング条件は、ICP パワー110W、バイアス 100W、 SF_6 ガス流量 30sccm、Ar ガス流量 20sccm、チャンバー内圧力 0.6Pa、基板温度 25°Cである。この条件でのエッチング速度は 23nm/分であった。

(b)GC のエッチング方法

WSiメタルマスクを介して O_2 ガスを用いてGC基板表面のエッチングを行った。エッチング条件は、ICP パワー150W、バイアス 130W、 O_2 ガス流量 10sccm、チャンバー内圧力 1.1Pa、基板温度 25°Cである。この条件でのエッチング速度は 250nm/分であった。

(c)WSi マスク層除去方法

混酸クロムエッチング液(関東化学)に 1 分間浸漬させ、残渣の WSi マスク層を除去した。

以上のプロセス条件を用いて、周期500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9\text{mm}^2$ 、溝深さ750nmで、描画溝幅が150nm、220nm、290nm、330nmの4種類の1次元周期構造を1枚のGC基板表面に隣接して形成した。図3-3にイメージ図を示す。

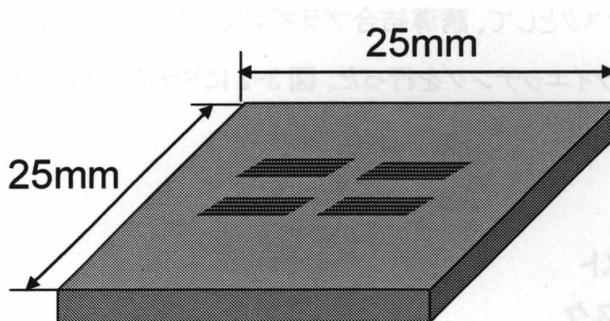


図 3-3 GC 表面に隣接して形成した描画溝幅が異なる 4 種類の 1 次元周期構造イメージ図

得られた微細構造の形状測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立ハイテクノロジーズ S4800)を用いた。観察に際してカーボン膜を数nm蒸着し、加速電圧2kVで観察した。図3-4(a)～(d)は、GC基板上に形成された1次元周期構造のSEM像である。いずれのパターンもエッジ部分を含めて欠点なく、きれいに加工できており、溝側壁も滑らかであった。

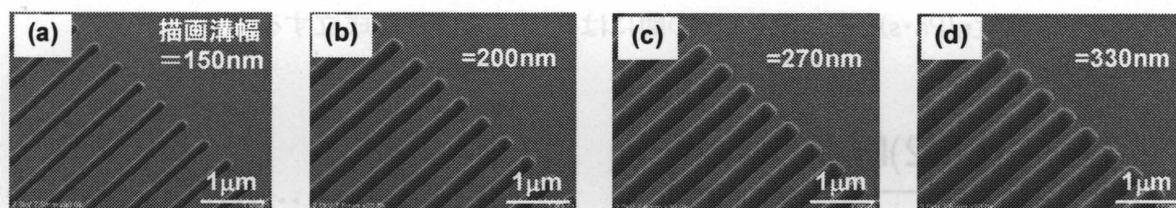


図 3-4(a)~(d) 1枚の GC 表面に形成した周期 500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ 、溝深さ 750nm で、描画溝幅が 150nm、220nm、290nm、330nm の 4 種類の 1 次元構造

3-3 ガラス成形温度の予測

ガラス成形プロセスにおいて重要なパラメーターは、成形温度、時間、印加圧力である。一般に、ガラスモールド法によるレンズの成形は、ガラスの粘度が $10^7 \sim 10^8$ [Pa·s]の領域で行われている。[57-58] そこで、ガラス(U-SK55M:第2章 表 2-1 参照)の成形温度を見積もるために、その粘度を測定した。比較のために、一般的な窓ガラスに用いられている $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系(ソーダ石灰ガラス コーニング 710a)の測定も行った。粘性測定には、広範囲粘度測定装置(オプト企業 WRVM-313)を用いた。この装置を用いれば、 $10^3 \sim 10^9$ [Pa·s]の範囲の粘度を、貫入法、平行平板法、回転法の 3 種類の異なる方法を用いて同じ装置で連続的に測定することが可能である。図 3-5 に、広範囲粘度測定装置における粘性測定プロセスを示す。また、これらの測定原理を以下に述べる。[59]

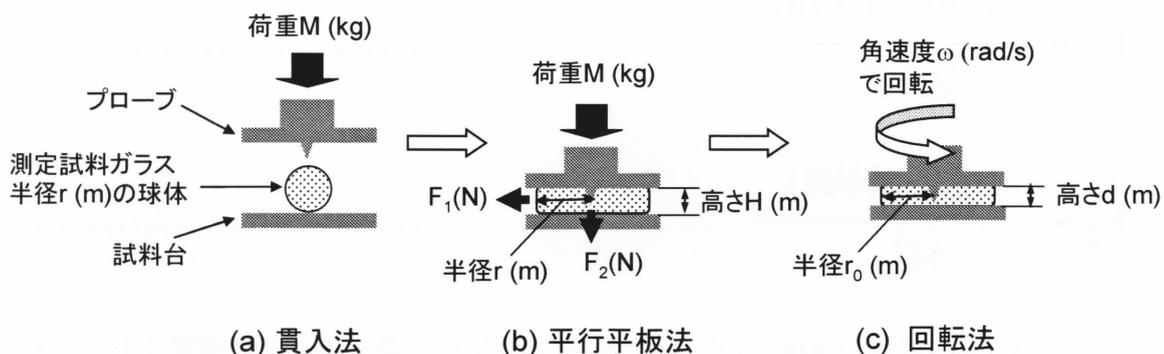


図 3-5 広範囲粘度測定装置における粘性測定プロセス

3-3-1 粘度測定の原理

(a) 貫入法

図 3-5(a)のように、先端が小球体あるいは細い針状物体を有するプローブを測定試料に圧入

すると、その時の抵抗は試料の粘度に依存する。半径 $r(m)$ の球体を荷重 $M(kg)$ によって試料に貫入する時、粘度 $\eta(Pa \cdot s)$ と貫入深さ $l(m)$ の間には式(3-1)の関係が成立する。

$$\eta = \frac{(9/32)Mgt}{\sqrt{2}r l^{3/2}} \dots\dots\dots(3-1)$$

ここで、 $t(s)$ は貫入に要した時間、 g は重力加速度 $9.807(m/s^2)$ である。式(3-1)より貫入速度 dl/dt と η の関係は、式(3-1)となり M, r が既知であれば貫入深さの経過時間を観察することによって粘度を求めることができる。

$$\eta = \frac{(9/32)(2/3)Mg}{\sqrt{2}r l^{1/2}(dl/dt)} \dots\dots\dots(3-2)$$

(b) 平行平板法

図 3-5(b)のように、半径 $r(m)$ 、高さ $h(m)$ の円柱状試料を平行平板で挟み、荷重 $M(kg)$ を加えて変形させる。この時、試料は非圧縮性のニュートン流体であり、かつ変形過程で常に円柱形状を保持している場合、水平および垂直方向の変形応力 $F_1(N)$ 、 $F_2(N)$ は式(3-3)および(3-4)で表される。

$$F_1 = \frac{3\eta V^2(-dH/dt)}{2\pi H^5} \dots\dots\dots(3-3)$$

$$F_2 = \frac{3\eta V(-dH/dt)}{H^2} \dots\dots\dots(3-4)$$

ここで、 $V(m^3)$ は試料の体積であり、非圧縮性の仮定から定数とみなせる。荷重 $M(kg)$ の圧力によって水平、垂直の変形が同時に起こることから、 $Mg = F_1 + F_2$ として、式(3-3)、(3-4)から式(3-5)が導き出される。

$$\eta = \frac{2\pi Mg^5}{3V(-dH/dt)(2\pi H^3 + V)} \dots\dots\dots(3-5)$$

試料高さの経時変化を観測すれば、ある時刻 $t(s)$ における変形速度 $(-dH/dt)$ と高さの値から粘度

が求められる。

(c) 回転法

図 3-5(c)のように、平行に置かれた 2 枚の円板間に流動体を満たし、一方の円板を角速度 ω (rad/s)で回転すると、ずり粘性によって他方の円板にトルクが発生する。いま、粘度 η (Pa·s)のニュートン流動体で満たした平行平板の距離 d (m)とすると、中心から r (m)の距離におけるずり速度 D_r (rad/s)は $D_r = \omega r / d$ で与えられるので、円板上の微小面積 $dr \cdot r d\phi$ に働くトルク dT_q は式(3-6)で与えられる。

$$dT_q = \eta D_r (r dr d\phi) = \eta (\omega / d) r^3 dr d\phi \dots\dots\dots(3-6)$$

したがって、全トルク T_q (N·m)は円板の半径を r_0 (m)として、式(3-7)で与えられる。

$$T_q = (2\pi\eta\omega r_0^4) / 4d \dots\dots\dots(3-7)$$

試料体積が $\pi r_0^2 d$ よりも小さい場合、 r_0 が小さくなったものとして、式(3-7)を体積 V (m³)で書き直し、角速度を毎秒あたりの回転速度 N (s)で表すと、粘度は式(3-8)で与えられる。

$$\eta = (2\pi d^3 T_q) / (\omega V^2) = (d^3 T_q) / (V^2 N) \dots\dots\dots(3-8)$$

3-3-2 粘度測定条件

粘度測定には、表面が鏡面加工された半径 5mm の球体を用い、プローブは先端が半径 1mm の曲率を有する WC(タングステンカーバイド)を用いた。昇温速度 5℃/分で測定ガラスを加熱した。図 3-6 は、測定により求めた U-SK55M、710a の粘度曲線と 710a の文献値を示す。コーニング 710a の測定データは文献値[60] とほぼ一致しており、正しく測定されていることを確認した。また、U-SK55M の粘度は 477℃～520℃の温度域では貫入法、520℃～608℃の温度域では平行平板法、608℃～618℃の温度域では回転法で測定した。尚、各々の粘度曲線における不連続点は、3 つの測定方法の切り替えの温度域において、測定方式が変更になることによるものである。ガラスモールド法によるレンズの成形が、ガラスの粘度 $10^7 \sim 10^8$ [Pa·s]の領域で行われている事を考慮すると、粘性測定データよりU-SK55Mのガラス成形の成形温度は 480～520℃の範囲であると予想された。この様に、粘度測定は組成の異なるガラス毎の成形温度を見積もる手段として有効である一方で、非常に時間がかかるという問題点がある。そこで、成形温度を見積もるため

の簡便な方法として屈伏点を利用することを検討した。

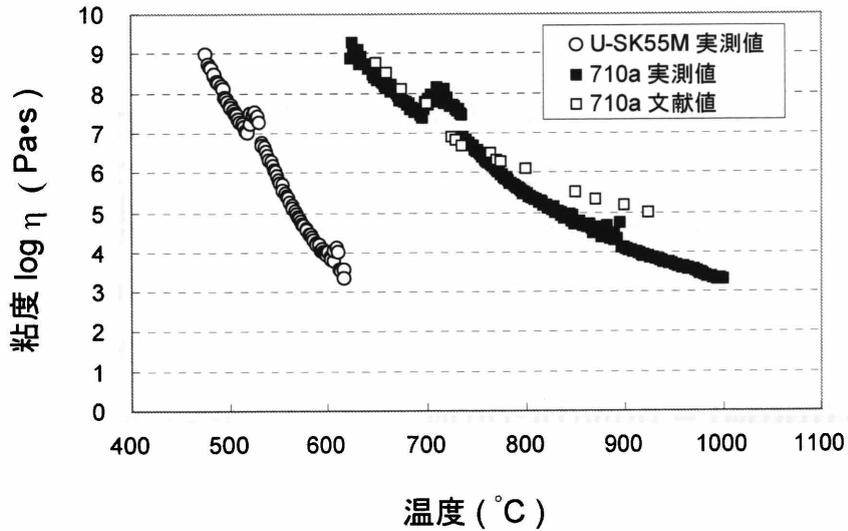


図 3-6 U-SK55M ガラスおよびコーニング 710a($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス)の粘度を、貫入法、平行平板法、回転法で測定した結果

3-3-3 屈伏点によるガラス成形温度の予測

一定の荷重を付加しながら、ガラスロッドを加熱することでガラスが熱膨張し、その熱膨張の変位量からガラス転移点、屈伏点を容易に求めることができる。ここで、ガラス転移点(T_g)とは、この温度を境にガラスが弾性体から粘弾性体に変化し、ガラスの機械的又は熱的な性質の急激な変化が起こりはじめる温度である。図 3-7 は、ガラスの熱膨張曲線の模式図である。ガラス転移点は、熱膨張曲線の低温域と高温域の直線部分の延長の交点から求まる。また、屈伏点(A_t)は、熱膨張曲線の曲線が最大のピークを示す温度であり、一定荷重のもとで熱膨張による伸びが止まり、次に荷重によって収縮が始まる温度である。

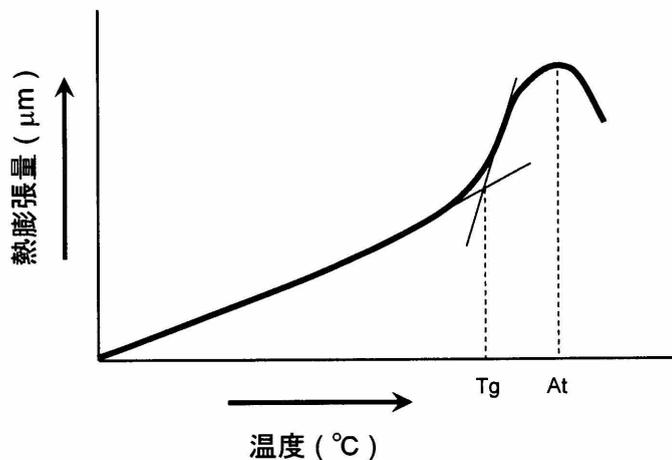


図 3-7 ガラスの熱膨張曲線(模式図)

本研究では、熱膨張測定装置(セイコーインスツルメンツ Exstar6000)を用いて、ガラスの屈伏点を求めた。本装置の概要を図3-8に示す。室温～1200℃の範囲において、測定試料に一定の荷重を加え、その変位量を検出する事によりガラス転移点、屈伏点が測定できる。U-SK55M とコーニング 710a の測定は、測定試料形状 4mm×4mm×10mm のガラスロッドを、昇温速度 10℃/分、荷重 10g の条件で測定した。測定結果を図 3-9 に示す。710a の測定データより、屈伏点は 640℃であり、文献値[61]とほぼ一致しており、正しく測定されていることを確認した。また、U-SK55M の屈伏点は 470℃であった。図 3-6 に示した粘度測定から見積もられる U-SK55M の成形温度は 500℃であった。したがって、ガラスの屈伏点は成形温度よりもおよそ 30℃低いと見積もられた。次節では、これらの熱物性測定で予測された成形温度をもとに、実際にガラス成形を行った結果について述べる。

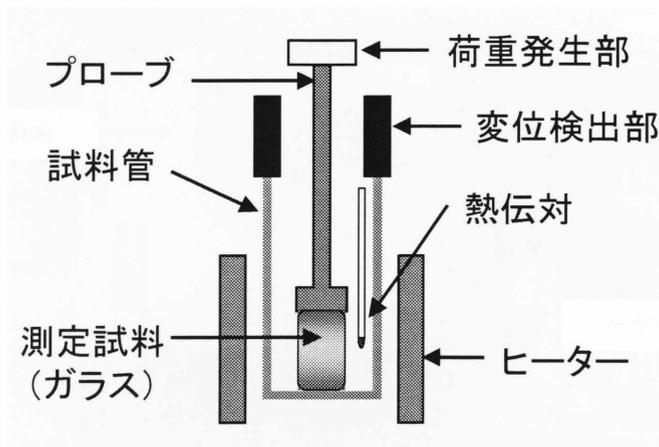


図 3-8 熱膨張測定装置の概要

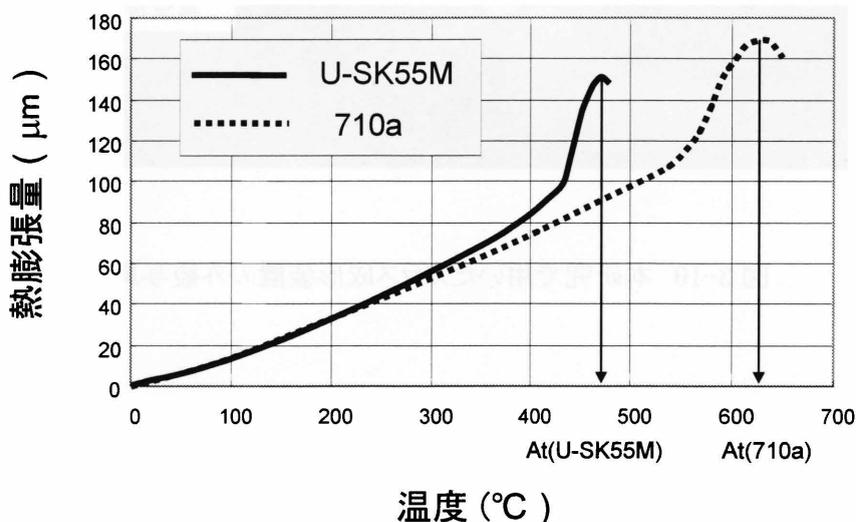


図 3-9 U-SK55M ガラスおよび 710a ガラスの熱膨張曲線

3-4 ガラス成形による微細周期構造転写

3-4-1 ガラス成形プロセス

GC モールドによるガラス表面への微細周期構造の転写には、図 3-10 に示すガラス成形装置（東芝機械 GMP-415V）を用いた。表 3-1 に GMP-415V の主な仕様を示す。800℃まで昇温速度 150℃/分で高速昇温が可能である。また、モールドの酸化による劣化を抑えるため、成形チャンバー内を0.4Paの真空状態にした後に酸素濃度 10ppm の窒素雰囲気中に置換することが可能である。温度制御は上・下モールド固定部中央に各々1つ配置された K 熱伝対で行われ、また上・下モールド固定部両端に各々2つ配置された K 熱伝対で測温し温度分布を確認できる。

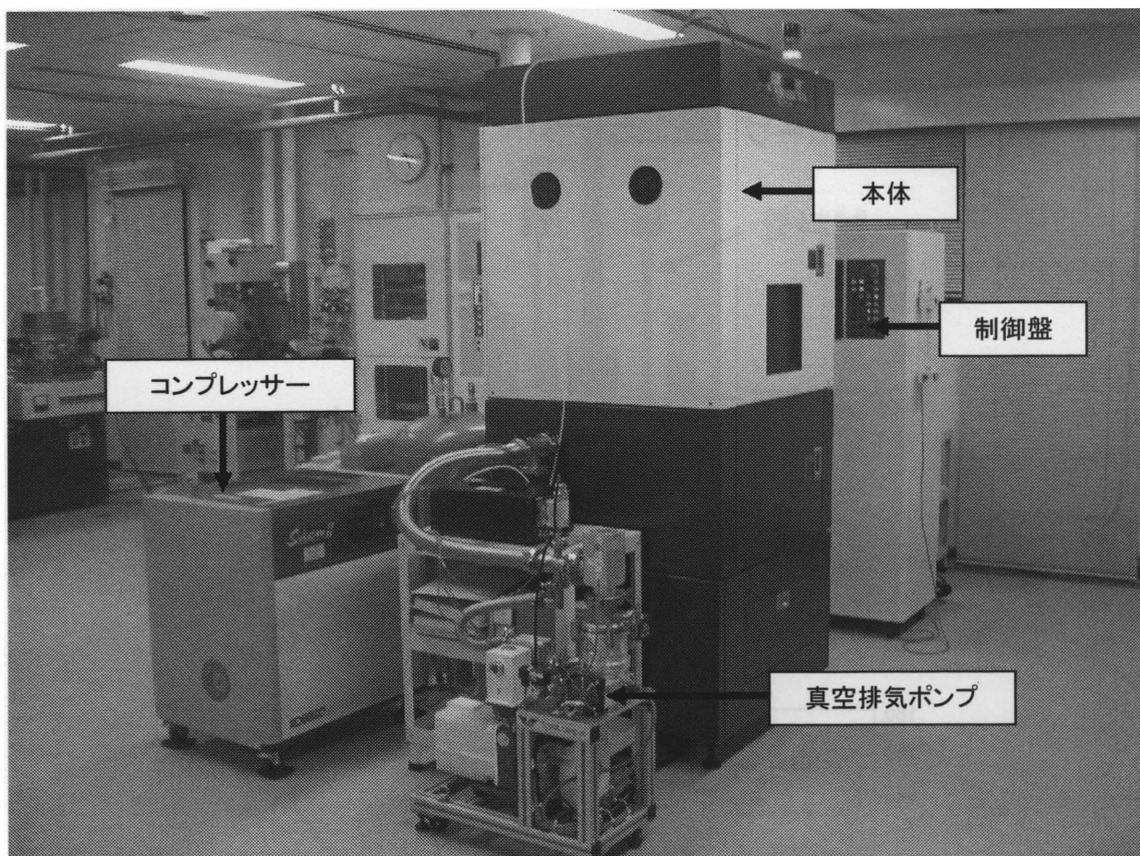


図 3-10 本研究で用いたガラス成形装置の外観写真

表 3-1 本研究で用いたガラス成形装置の主な仕様

項目		仕様
モールド仕様	最大モールド取付寸法	最大 ϕ 150mm
加熱仕様	加熱方式	赤外線ランプヒーター
	最高加熱温度	800°C
	昇温速度	150°C/min
温度制御および测温	上モールド固定部	中央に温度制御用熱伝対1つ配置
		両端に側温用熱伝対2つ配置
	下モールド固定部	中央に温度制御用熱伝対1つ配置
		両端に側温用熱伝対2つ配置
冷却仕様	冷却方式	窒素ガス流量制御
	窒素供給速度	360L/min
	冷却速度	100°C/min
真空仕様	真空機構	ロータリーポンプとターボ分子ポンプ
	到達真空度	0.4Pa
プレス成形仕様	駆動方式	サーボモーターと高精度ロードセル
	最大設定プレス力	40kN(4t)
	最小設定プレス力	0.01kN(1kg)
	ストローク長	80mm
	上・下型平行度	5 μ m以下

図 3-11 に GMP-415V の成形室の写真を示す。上モールド固定部には微細構造を施した GC モールドを、下モールド固定部には表面が鏡面研磨された GC 平板モールドを配置し、成形するガラスプリフォームは下モールドの中央に配置する。成形温度 500°C まで加熱した時点で下部ストロークを上昇させ、ガラスプリフォームと上型 GC モールドとが接触した後、一定の圧力を数分間印加する。その後、下部ストロークを下降させ、室温付近まで冷却する。

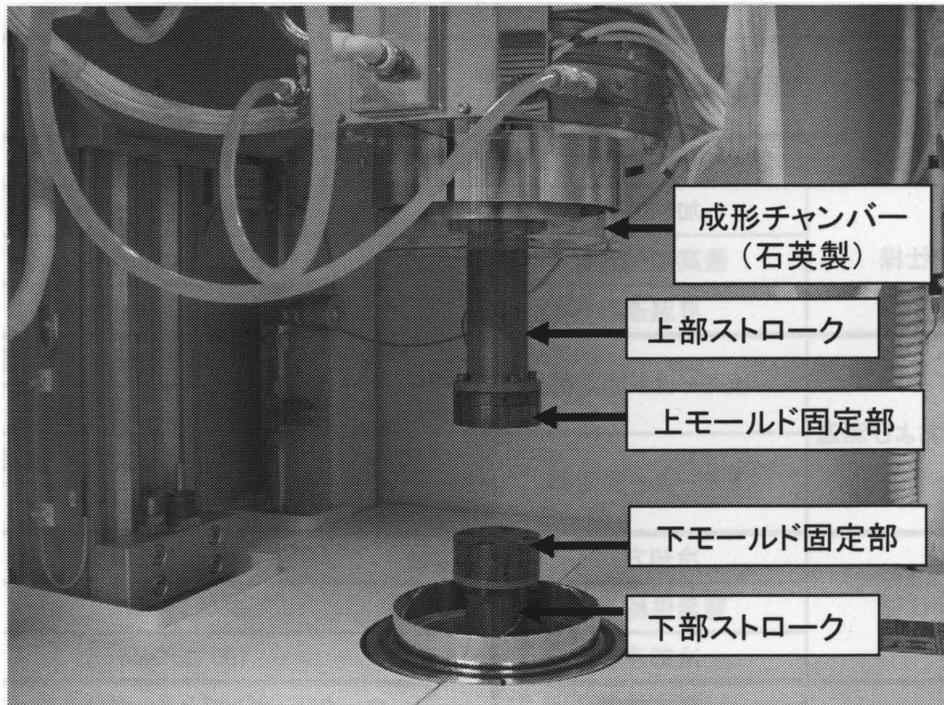


図 3-11 ガラス成形室の写真

U-SK55M ガラスのインプリントプロセスの詳細を以下に説明する。また、その模式図を図 3-12 に示す。

(a) 加熱

下型 GC モールドの中央に、両面が光学鏡面加工された $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ のガラスプリフォームを配置した後に、成形チャンバーを密閉状態にして、チャンバー内を 0.4Pa まで真空引きした。その後、窒素ガスを導入することで酸素濃度 10ppm 以下になっていることを確認して、成形温度 500°C まで 3 分間で加熱した。

(b) 成形

500°C に到達した状態で、更に 3 分間保持し、ガラスを均一に加熱した。その後、窒素ガスで満たされた成形チャンバー内を 0.4Pa まで真空引きし、下型ストロークを上昇させ一定時間、所定の圧力を印加して成形を行った。真空引きの目的は、モールドの微細構造内部へのガス溜まりを防ぐためである。

(c) 離型

チャンバー内温度をガラス転移点以下まで冷却し、下型ストロークを下降させることにより、ガラス成形素子を上型モールドから離型させた。

(d) 冷却

室温付近までチャンバー内を冷却し、成形素子を取り出した。

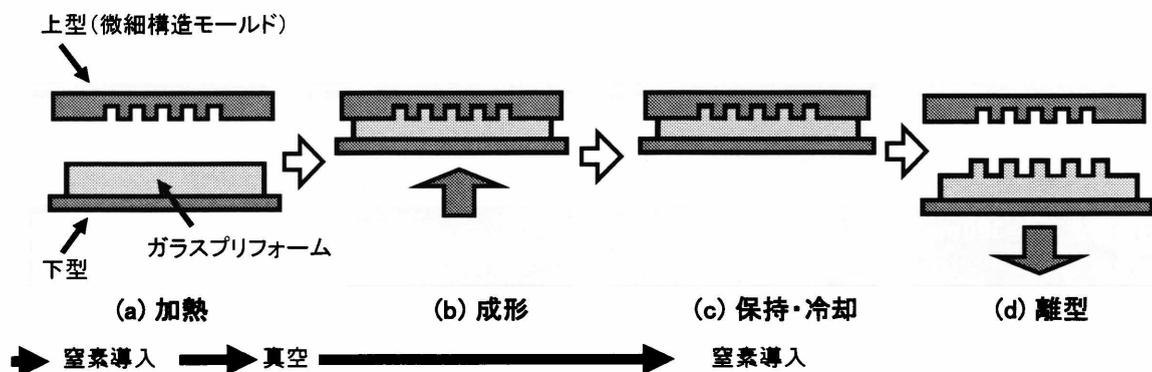


図 3-12 ガラス成形プロセス

3-4-2 GC モールドを用いた周期構造の成形

3 章 2 節で述べた周期 500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ 、溝深さ 750nm で、描画溝幅が 150nm、220nm、290nm、330nm の 4 種類の 1 次元周期構造を 1 枚の基板表面に隣接して形成した GC モールドを用い、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系リン酸塩ガラス(U-SK55M)表面に微細周期構造を転写した。成形温度は、U-SK55M の屈伏点($A_t=470^\circ\text{C}$)よりも 30°C 高い 500°C とし、印加圧力 4MPa で 140 秒間加圧した後、 450°C まで 100 秒間かけて冷却した後に離型し、室温付近まで 600 秒間かけて冷却して成形体を取り出した。

得られた成形体の表面 SEM 観察を行った結果を図 3-13 に示す。図 3-13(a)~(d)は、図 3-4(a)~(d)の再掲であり、図 3-13(e)~(h)はガラスの表面に形成された周期構造である。GC モールドの溝幅の増加と共に、成形されたガラス微細構造の構造高さが各々 380nm、510nm、610nm、730nm と高くなることが確認された。図 3-14 に溝幅と構造体高さの関係を示す。両者の間には直線関係があることがわかった。GC モールドの深さはいずれも 750nm であるが、図 3-15 に示すように、溝幅が広い方がガラス粘性体は周期構造に充填されやすいという結果が得られた。すなわち、GC モールドの表面とガラス粘性流体との摩擦が存在するため、それらの界面からの距離が離れるほど流動が起こりやすいと考えられる。このことは、後述する有限要素法による計算結果ともよく一致した。

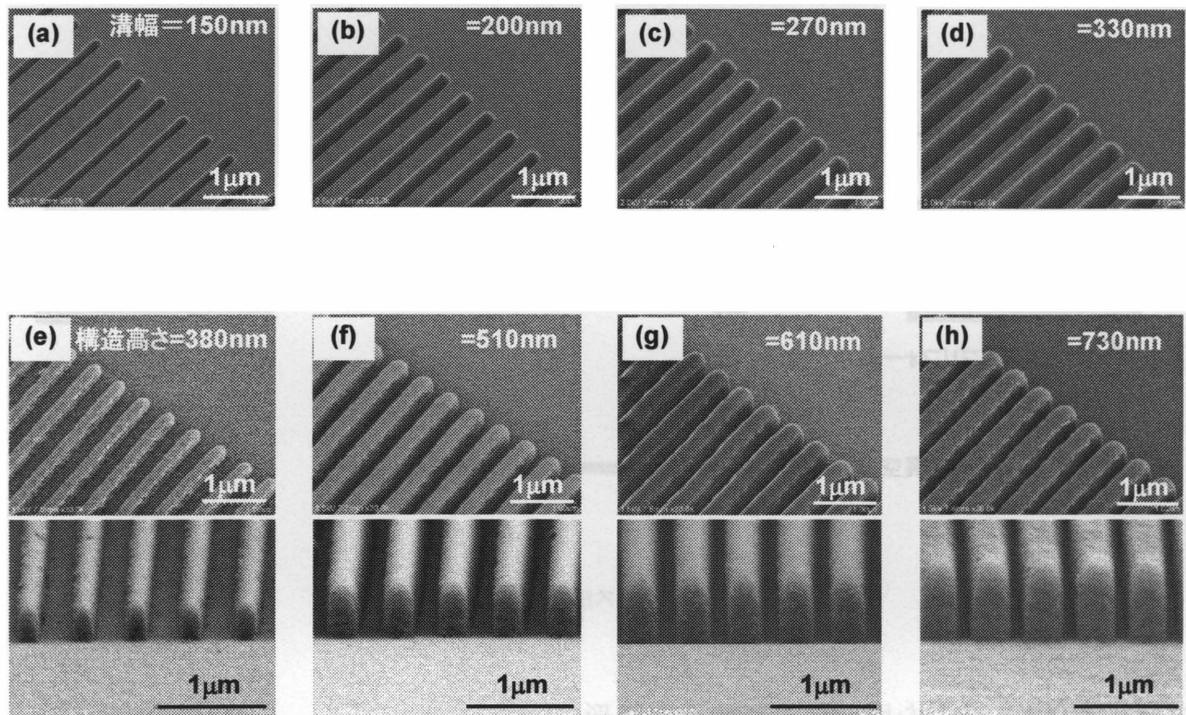


図3-13 (a)~(d)周期500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ 、溝深さ750nmで、描画溝幅が150nm、220nm、290nm、330nmの4種類の1次元構造を1枚の基板表面に隣接して形成したGCモード、(e)~(h)異なる溝幅のGCモードで成形したリン酸塩ガラス(U-SK55M)の表面SEM像

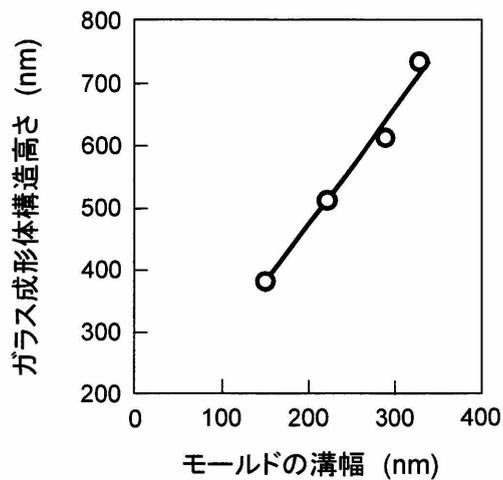


図3-14 周期500nmのモールドの溝幅とガラス成形体の構造高さの関係

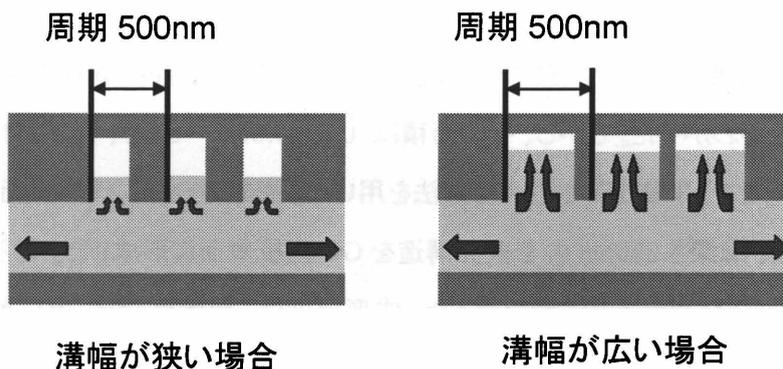


図 3-15 モールド溝へのガラスの充填イメージ

上述のように、溝幅の広い周期構造が形成された GC モールドを用いると、非常に高い周期構造を形成できるが、図 3-16(b)に示す様にモールドの線幅が狭くなりモールドの破損が生じる。一方でモールドの溝幅が狭くなると成形後の周期構造の構造幅が狭くなり、図 3-16(c)に示す様なガラス構造体の破損が起こりやすい。図 3-16(a)(b)は周期 500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ 、溝深さ 750nm で、描画溝幅が各々 150nm、330nm の 1 次元構造を形成した GC モールドの構造破損した領域、図 3-16(c)(d)は描画溝幅が各々 150nm、330nm の GC モールドで成形したリン酸塩ガラス(U-SK55M)の構造が破損した領域の SEM 像である。このガラスの場合、体積占有率 $(f) = 0.5$ 付近のモールドが比較的破壊されにくく、かつ高い周期構造の成形が可能であった。

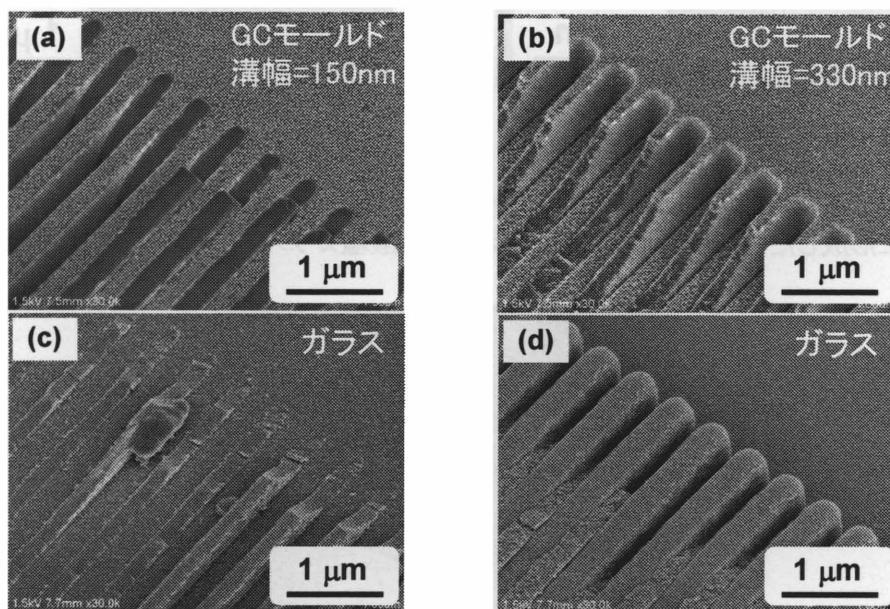


図 3-16 (a)(b)周期 500nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ 、溝深さ 750nm で、描画溝幅が各々 150nm、330nm の 1 次元構造を形成した GC モールドの構造が破損した領域、(c)(d)描画溝幅が各々 150nm、330nm の GC モールドで成形したリン酸塩ガラス(U-SK55M)の構造が破損した領域

3-4-3 大面積周期構造の形成

前節の成形実験結果より、ガラスインプリント法によって、ガラス表面へ周期 500nm の 1 次元構造が形成できることがわかった。しかし、その面積は $0.6 \times 0.9 \text{mm}^2$ であり、光学特性評価を行うには不十分である。そこで、3章2節で述べた方法を用いて、周期 500nm、パターン面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、描画溝幅が 250nm、溝深さ 350nm の 1 次元構造を GC 基板表面に形成した。得られた GC モールドを用いて、U-SK55M ガラスの成形を行った。成形温度は、屈伏点よりも 30°C 高い 500°C とし、印加圧力 4MPa で 140 秒間成形した。その後、 450°C まで 100 秒間かけて冷却した後に離型し、室温付近まで 600 秒間かけて冷却した。得られた成形体の表面 SEM 観察を行った結果を図 3-17 に示す。図 3-17(a)は、モールドの表面、(b)はU-SK55M ガラス表面に形成された周期構造の SEM 像である。また、図 3-18 はその光学写真である。成形されたガラス表面には、周期 500nm、描画溝幅が 250nm、構造高さ 350nm の 1 次元構造が、パターン面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ の全領域にわたって形成できており、モールド、ガラス共に破損が見られなかった。

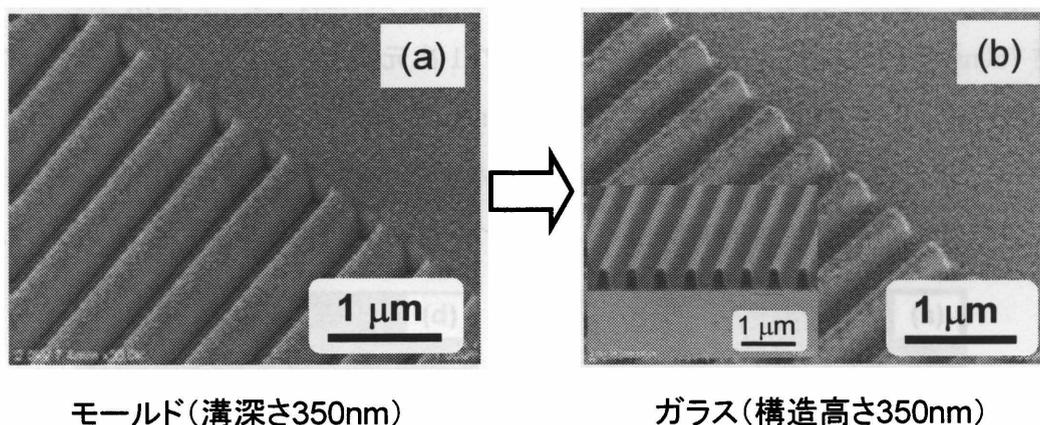


図 3-17 (a)周期 500nm、描画溝幅 250nm、パターン面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、溝深さ 350nm の 1 次元構造を基板表面に形成した GC モールド、(b)成形したリン酸塩ガラス(U-SK55M)の表面 SEM 像

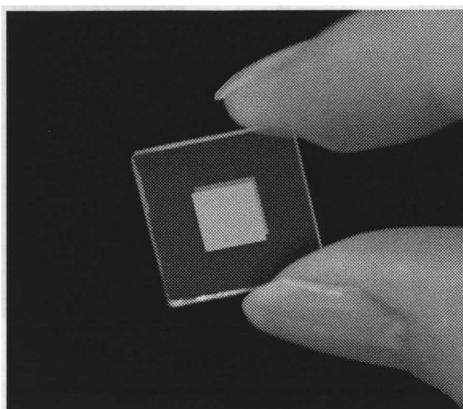


図 3-18 周期 500nm、描画溝幅 250nm、パターン面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、構造高さ 350nm の 1 次元構造を形成されたたリン酸塩ガラス(U-SK55M)の光学写真

相にずれが生じる。この時の位相差は複屈折位相差と呼ばれ、出射光は直線偏光から楕円偏光になる。

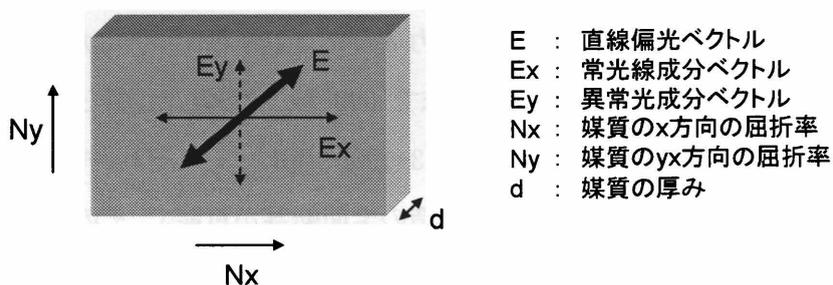


図 3-20 光学異方性物質のモデル

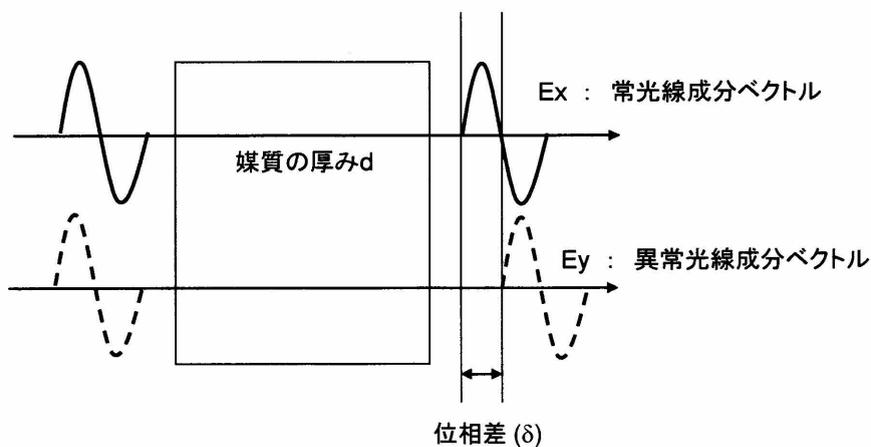


図 3-21 複屈折位相差が発生する原理

媒質の軸方向(ツイスト角: ϕ)、偏光子、検光子の軸方向(それぞれ θ 、 γ)を図 3-22 に示すように、定義すると、媒質を透過してくる光の透過率 T は、式(3-9)のように表すことができる。(Reynes の式)

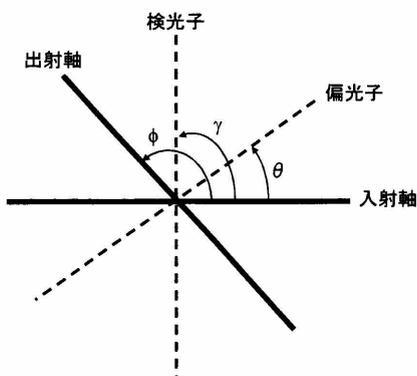


図 3-22 媒質、偏光子、検光子の軸の定義

$$T(\lambda) = \left\{ \cos\beta \cos(\phi + \theta - \gamma) + \frac{\sin\beta}{\sqrt{1+\alpha^2}} \sin(\phi + \theta - \gamma) \right\}^2 + \left(\frac{\alpha^2}{1+\alpha^2} \right) \sin^2\beta \cos^2(\phi + \theta - \gamma)$$

但し $\alpha = \left(\frac{\Delta n \cdot d}{\phi \lambda} \right) \pi$, $\beta = \phi \sqrt{1+\alpha^2}$ (3-9)

ここで、 $\theta=45^\circ$ 、 $\gamma=\phi+45^\circ$ (平行ニコル)とすると式(3-9)は式(3-10)のようになる。

$$T_p(\lambda) = \cos\beta \quad \beta=m\pi \quad (m=0,1,2,\dots\text{の時、極大値}) \quad \dots\dots\dots(3-10)$$

$$\beta=1/2(2m+1)\pi \quad (m=0,1,2,\dots\text{の時、極小値})$$

また、 $\theta=45^\circ$ 、 $\gamma=\phi+135^\circ$ (直交ニコル)とすると式(3-9)は式(3-11)が求められる。

$$T_c(\lambda) = \sin^2\beta \quad \dots\dots\dots(3-11)$$

ここで、平行ニコルと直交ニコルの比をとると式(3-12)のようになる。

$$T_p(\lambda) / T_c(\lambda) = \sin^2\beta / \cos^2\beta = \tan^2\beta \quad \dots\dots\dots(3-12)$$

このように、平行および直交ニコル時のスペクトルの強度比をとって、位相差(リタレーション)の値を計算することができる。

(b) 位相差測定方法

表面に1次元周期構造が形成されたサンプルの位相差の測定には、図3-23に示す位相差測定装置(大塚電子 RETS100)を用いた。光源にはキセノンランプを使用し、測定波長範囲は400nmから800nmである。光学軸に対し45°と45°の平行ニコル条件、45°と135°の直交ニコル条件の2つの分光スペクトルを測定し、スペクトルの強度比から位相差を算出した。

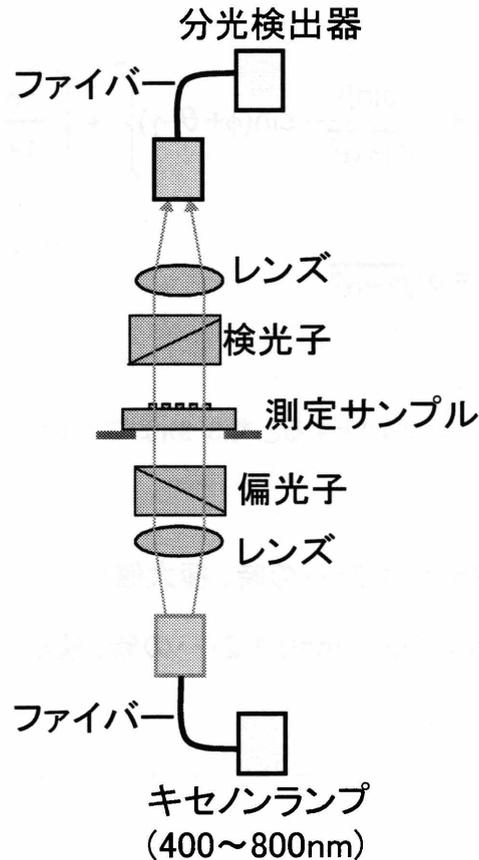


図 3-23 位相差測定装置の構成

3-5-2 位相差の測定値と計算値の比較

波長 400nm~800nm の範囲で実測した位相差と計算値との比較を行った。計算には厳密結合波解析(RCWA: GSOLVER, Grating Solver Development Co)[54] を使用し、U-SK55M ガラスの屈折率、SEM、AFM で求めたガラス成形体の構造パラメーターを使って位相差を求めた。以下に周期 500nm と 300nm の 2 つの結果について述べる。

(a) 周期 500nm の構造体

回転検光子法で求めた位相差の測定結果と、RCWA による計算結果を図 3-24 に示す。RCWA 計算に用いた屈折率は U-SK55M ガラスの実測値(第 2 章 表 2-1)を線形補間して用い、構造パラメーターについては、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $f=0.5$ 、 $h=350\text{nm}$ とした。計算で求めた位相差は実測とよく一致し、波長 600nm 付近での $\delta'=0.1$ であった。また、波長 550nm 付近にピークが発生した。この原因を調べるために RCWA による透過率の計算を行った。結果を図 3-25 に示す。図に示すように、波長 400nm~600nm の間で TE 偏光および TM 偏光の 0 次の透過光の透過率が減少した。一方、1 次の透過光すなわち回折光の透過率は上昇した。これらの計算結果から、位相差測

定の際に発生した波長 550nm 付近のピークは回折による影響と考えられる。

回折ピークの発生は、以下の様に解釈される。1 次元周期構造の周期と入射する光の波長が等しくなった時、光は進行方向に対して 90° の方向に回折し、構造の横方向へ伝搬する。この伝搬した光が周期構造から空気層へ抜け出し、再度周期構造に進入する。この光が更に 90° 回折して空気層へ抜け出し 0 次の透過光と混合し、あたかも位相差が大きくなったような値が計測されたと考えられる。

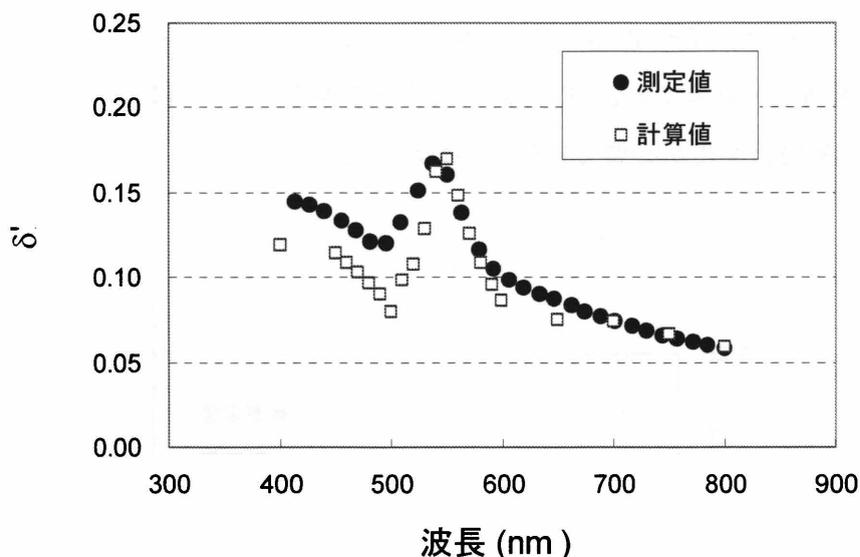


図 3-24 周期 500nm の 1 次元構造体(U-SK55M ガラス、 $n_d1.59$ 、 $f=0.5$ 、 $h=350\text{nm}$)によって発生する位相差の測定結果と RCWA 法による計算結果

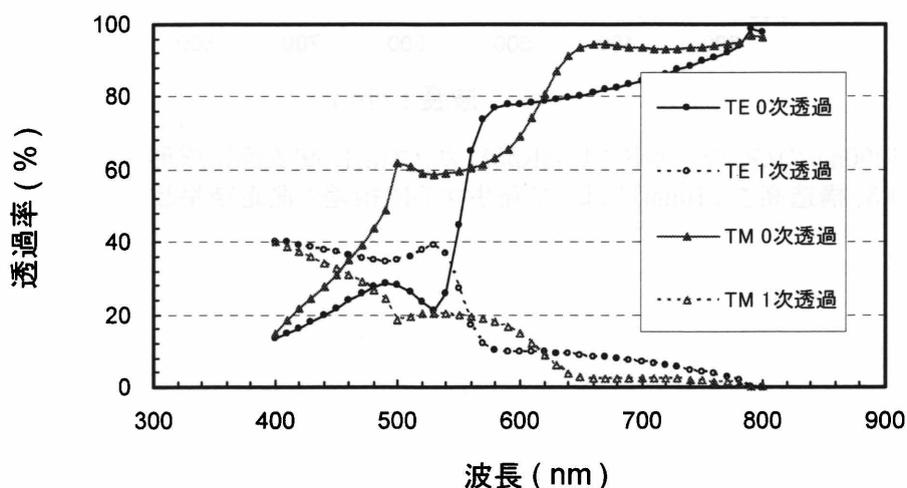


図 3-25 1 次元周期構造(周期 500nm、 $f=0.5$ 、 $h=350\text{nm}$)を U-SK55M 基板($n_d1.59$)上に形成した場合の RCWA で計算した TE および TM 偏光の 0 次および 1 次光の透過率

(b) 周期 300nm の構造体

位相差測定結果と RCWA による計算結果を図 3-26 に示す。屈折率は周期 500nm の場合と同様な手順で求め、計算に用いた構造パラメータは、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $f=0.5$ 、 $h=350\text{nm}$ とした。計算値と実測値はよく一致し、波長 400nm 付近で $\delta'=0.08$ であった。また周期 500nm の構造体で発生した回折ピークは見られなかった。これは、測定波長の下限が周期より長いためである。図 3-27 に RCWA より求めた透過率の計算結果を示す。波長 400nm~800nm において TE および TM 偏光の 0 次の透過率は 80%以上であり、周期 500nm の場合のような 0 次光の透過率の減少は発生しない。以上の結果より、波長 405nm の光が使用されるブルーレイディスクドライブ等への搭載のためには、短周期化が必須である。また、高い位相差を実現するためには構造高さの更なる向上、およびガラスの高屈折率化が必要であることがわかった。

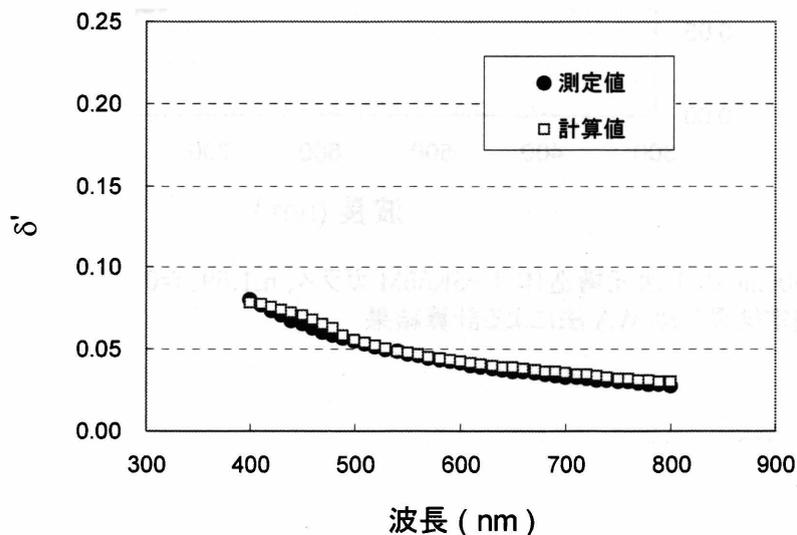


図3-26 周期300nmのGCモールドでU-SK55Mガラス($n_d=1.59$)表面に成形した1次元構造体(体積占有率(f)=0.5、構造高さ 210nm)によって発生する位相差の測定結果と RCWA 法による計算結果

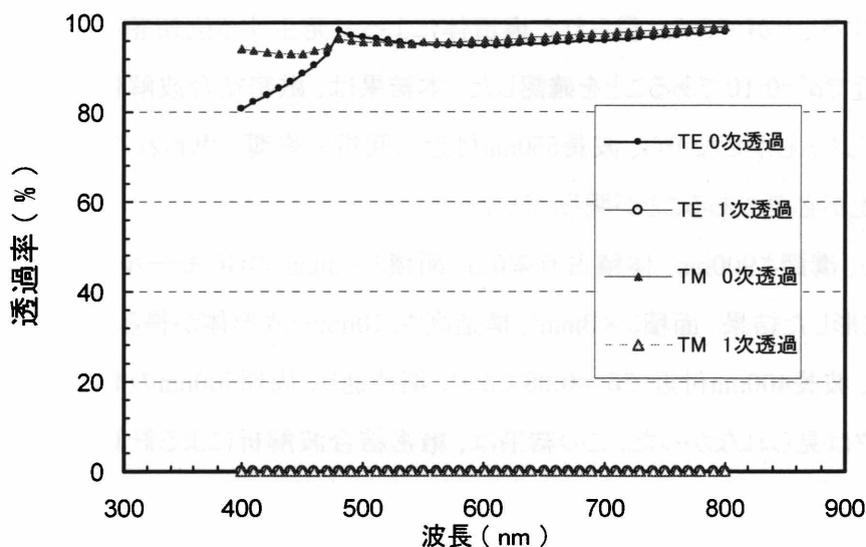


図 3-27 $n_d 1.59$ 、周期 300nm、 $f=0.5$ 、 $h=210\text{nm}$ の 1 次元構造(基板は U-SK55M を想定)における TE 偏光の 0 次および 1 次の透過光、TM 偏光の 0 次および 1 次の透過率について RCWA 法より求めた計算結果

3-6 結言

第 3 章では、GC モールドの微細加工、成形に必要な熱物性の測定、ガラスインプリントによって得られた素子の光学評価に取り組み、以下の結論を得た。

1. WSi メタルマスク層を成膜した GC 基板表面に EB レジストを塗布し、1 次元周期構造の EB 描画を行った。レジストパターンをマスクとしてプラズマ反応性イオンエッチングを行い、1 次元周期構造を GC 基板表面に形成することができた。
2. 貫入法、平行平板法、回転法を用いて、ガラスの粘度を測定し、成形温度を予測した。また、熱膨張測定で求まる屈伏点が成形温度の目安として使えることを確認した。
3. 周期 500nm、溝幅 150~330nm、溝深さ約 750nm、パターン面積 $0.6 \times 0.9\text{mm}^2$ の GC モールドを用いて、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系リン酸塩ガラス(U-SK55M)の成形を行った。その結果、GC モールドの溝幅の増加と共に成形されたガラス微細構造の構造高さが各々 380nm、510nm、610nm、730nm と高くなることが確認され、モールドの溝幅と成形体の構造高さの間には直線関係があった。また、体積占有率 0.5 付近のモールドが最も破壊されにくく、かつ、高い周期構造の成形が可能であった。

4. GCモールドを用いて、周期500nm、面積 $6 \times 6\text{mm}^2$ 、構造高さ350nmのU-SK55Mガラスの成形体を作製することができた。得られた構造体によって発生する位相差を測定した結果、波長600nm付近で $\delta' = 0.10$ であることを確認した。本結果は、厳密結合波解析による理論計算結果とよく一致した。しかしながら、波長550nm付近に回折の影響と思われるピークが発生し、更なる短周期化が必要であることが明らかになった。
5. 周期300nm、溝深さ900nm、体積占有率0.5、面積 $3 \times 3\text{mm}^2$ のGCモールドを用いて、U-SK55Mガラスを成形した結果、面積 $3 \times 3\text{mm}^2$ 、構造高さ210nmの成形体が得られ、その位相差を測定したところ、波長400nm付近で $\delta' = 0.08$ であり、期待通り、周期500nmの構造体で発生した位相差のピークは見られなかった。この結果は、厳密結合波解析による計算結果とよく一致した。更に高い位相差を実現するためには、構造高さの更なる向上とガラスの高屈折率化が必要であることがわかった。

第4章 炭化ケイ素モールドによる周期構造の形成

4-1 緒言

第3章では、GCモールドを用いたガラスインプリントにより、高い構造高さを持つ周期構造を広い面積にわたって成形できることを示した。しかしながら、GCは機械的強度の点において実用化レベルの耐久性に欠けるため、本章においては、高い耐熱性と機械的強度を有することで知られる炭化ケイ素(SiC)からなる微細構造モールドの作製とガラス成形に取り組んだ。SiCは表面平滑性や耐薬品性にも優れており、ガラスレンズ成形のためのモールドとして実用化されているが、微細な周期構造を形成したSiCモールドの作製およびガラス成形の事例は殆んど無い。[62]

4-2 微細構造 SiC モールドの作製とガラス成形

表面が光学研磨された大きさ25mm×25mm、厚み約2mmのSiC基板(アドマップ YW)を用いた。このSiC基板は、 α -SiC焼結体の表面に、化学気相成膜(CVD)法で緻密な β -SiC多結晶薄膜を約10 μ m成膜したものである。

4-2-1 電子線(EB)描画法によるSiC基板表面へのレジストパターン形成

(a)メタルマスク成膜

DCスパッタリング成膜装置(クライオバック DCG-100)により、SiC基板表面にWSiを成膜した。用いたターゲットの組成はW:Si=1:1(重量比)である。成膜条件はDCパワー150W、Arガス流量10sccm、チャンバー内圧力0.5Pa、成膜時間6分間、基板温度350 $^{\circ}$ Cにて行った。この条件で得られたWSiの膜厚は180nmであった。

(b)電子線(EB)レジスト塗布

レジスト塗布前に基板を60 $^{\circ}$ C、2分間加熱しWSi表面の吸着水を除去した。その後、表面にEBレジスト(日本ゼオン ZEP520A)を回転数3000rpm、回転時間60秒でスピコートした。レジスト膜厚は約500nmであった。得られた基板を180 $^{\circ}$ C、3分間ベーキングした後にEB描画を行った。

(c)EB描画

EB描画装置(エリオニクス ELS-5700)を用いて、SiC基板上のレジスト表面に1次元周期構造(周期500nm)を描画した。描画条件は、加速電圧50kV、電流値500pA、操作速度50mm/sec、電子線のドーズ量100 μ C/cm²であり、3×3mm²の描画時間は約2時間であった。

(d)現像

o-キシレン(和光純薬)により1分間現像し、リンス液(日本ゼオン ZMB-B)にて洗浄した。

4-2-2 ドライエッチングによる SiC 基板表面の微細加工

(a) WSi メタルマスク層のエッチング

レジストパターンをマスクとして、誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング装置(サムコRIE-200iP)を用いて、SF₆ガスでの WSi メタルマスク層のエッチングを行った。エッチング条件は、ICP パワー100W、バイアスパワー50W、SF₆ガス流量 30sccm、チャンバー内圧力 3.0Pa、基板温度 25°C、6 分間である。この条件での WSi 層のエッチング速度は約 30nm/分であった。

(b) SiC のエッチング

WSi メタルマスク層のパターンを介して CHF₃ガスと O₂ガスでの SiC 基板表面のエッチングを行った。エッチング条件は、ICP パワー200W、バイアス 100W、CHF₃ガス流量 30sccm、O₂ガス流量 0~10sccm、チャンバー内圧力 1Pa、基板温度 25°Cである。この条件でのエッチング速度は約 30nm/分であった。

(c) WSi マスク層除去

混酸クロムエッチング液(関東化学)に 1 分間浸漬させ、残渣の WSi マスク層を除去した。

4-2-3 SiC モールド表面へのカーボン離型膜成膜

微細加工後の SiC モールド表面に、カーボン離型膜を 40nm 成膜した。成膜にはイオンビームスパッタ(IBS)装置(アルバック IBS-6000S)を用いた。成膜条件は、到達真空度 5×10^{-5} Pa、アルゴンガス流量 20sccm、成膜時圧力 5×10^{-5} Pa、RF パワー50W、成膜前逆スパッタリング時間 20 秒、成膜時間 50 分、基板温度 450°C、基板回転数 10rpm である。

4-2-4 SiC モールドでのガラス成形

微細構造を形成したSiCモールドを用いて、リン酸塩ガラスの成形を行った。本章では、これまで使用してきたU-SK55Mガラス(ZnO-CaO-P₂O₅系)に代えて住田光学製K-PSK100を使用することにした。この理由は、前者には高屈折率化の効果を期待してZnOを導入し、また、耐候性を確保するためにCaOを導入しているため、ガラス転移点および屈伏点が高いだけでなく、成形性、離型性の点でも後者よりもやや劣ることがわかったためである。K-PSK100の成形温度は420°C、圧力5MPaで成形後、5分間で370°Cまで冷却して離型し、その後、室温まで冷却した。図4-1は、周期500nm、溝線幅200nm、面積3×3mm²のSiCモールドのSEM写真と、このモールドで成形したガラス構造体を破断して、その断面のSEM写真である。成形体の構造高さは250nmであった。また、図4-2は、加圧時間と構造高さの関係である。加圧時間が10分を超えると、ガラスとモールドが融着するため、これ以上の構造高さを実現することはできなかった。

ガラス成形体とモールドの断面形状を比較して、成形特性の定量的な検討を行うために、SEMあるいはAFMでモールド表面に形成した周期構造の形状観察を試みたが、溝深さ等の正確な情報を得ることが困難であった。そこで、紫外線(UV)硬化樹脂(東洋合成 PAK-01)でレプリカを作製し、その断面観察を行った。樹脂レプリカ作製プロセスを図4-3に示す。フッ素樹脂(3M RGC-172)2ccとうすめ液(3M HFE-7100)10ccの混合溶液にSiCモールドを10秒間浸漬させた後、室温で12時間自然乾燥させることで表面を撥水処理した。次に、モールド表面に紫外線(UV)硬化樹脂(東洋合成工業 PAK-01)を2cc滴下し、1分間放置した。その後、10WのUVランプ光を5分間照射し、樹脂を硬化させた。硬化したUV樹脂をモールド表面から剥離して、その断面をSEM観察した。4章2-2の条件で作製したモールドのレプリカの断面写真を図4-4に示す。溝深さは400nm、溝側壁の傾斜角度は 88° であった。上述のように、ガラス成形体の構造高さは250nmなので、充填率は63%に留まっていた。更なる充填率の向上のためには、成形条件の最適化だけではなく、モールド形状の改善も必要である。そこで、改善指針を得るために、有限要素法を用いた成形シミュレーションに取り組むことにした。

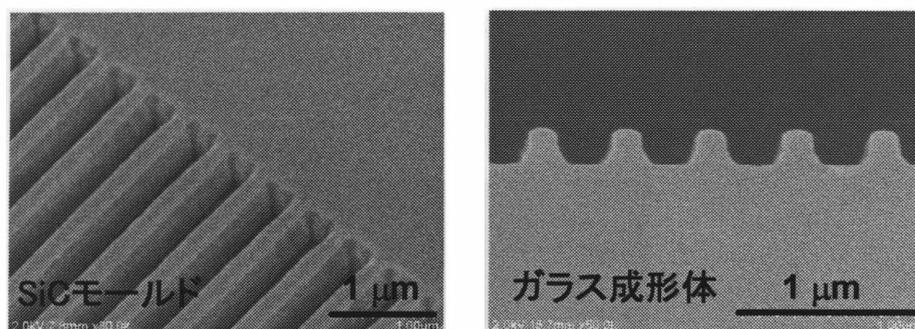


図 4-1 K-PSK100 を温度 420℃、圧力 5MPa、10 分間成形して得られた構造高さ 250nm の成形体断面

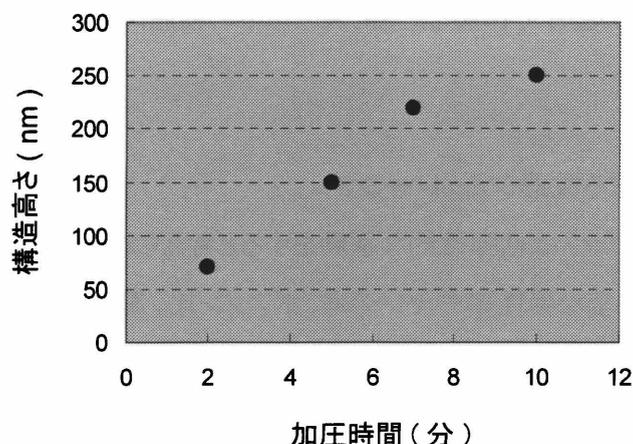


図 4-2 成形中の加圧時間と構造高さの関係 (温度 420℃、圧力 5MPa、ガラス:K-PSK100)

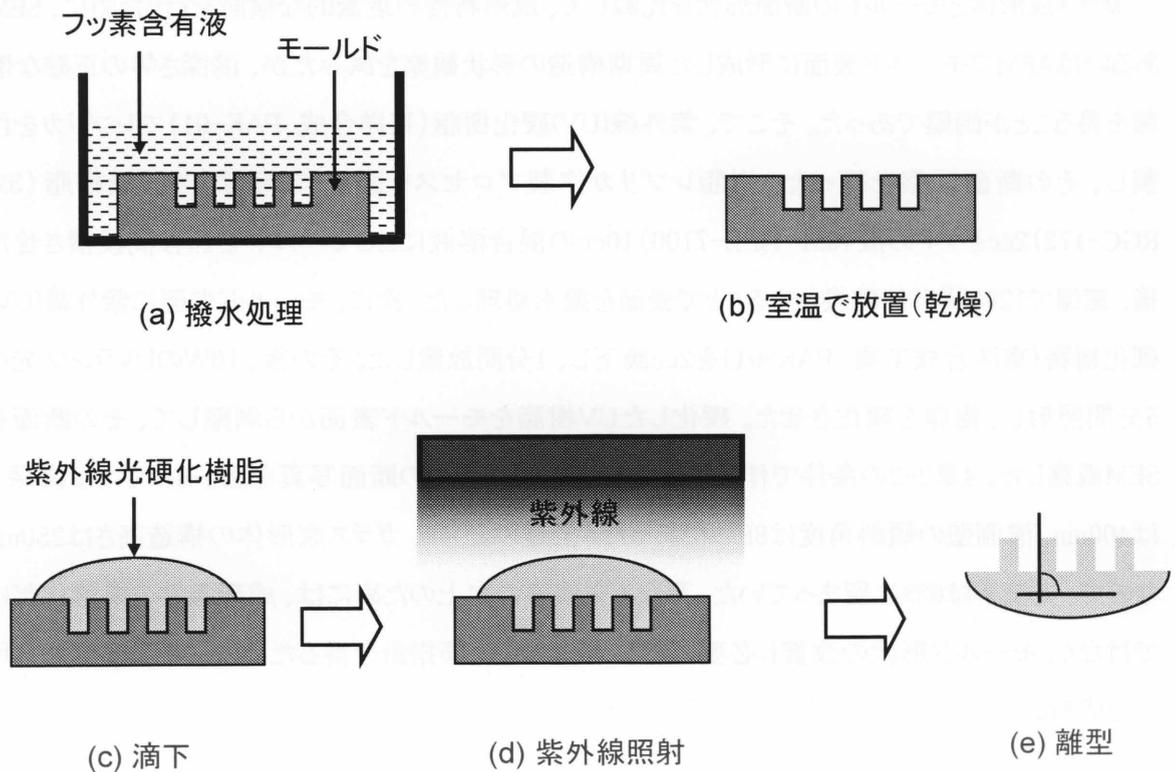


図4-3 SiCモールドの紫外線樹脂レプリカ作製プロセス

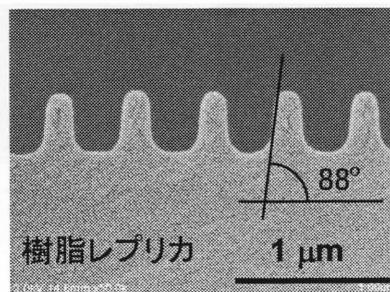


図 4-4 4 章 2-2 の条件で作製した SiC モールドの樹脂レプリカの断面 SEM 写真

4-2-5 有限要素法による成形シミュレーション

成形温度域におけるガラスは粘弾性的な挙動をされると考えられる。しかしながら、その温度域でのシミュレーションに必要な弾性率やヤング率、ポアソン比、摩擦係数などの実測値が不足しており、また、計算に必要な粘弾性モデルも確立されていない。そこで、本研究では単純なゴム弾性モデル(Mooney-Rivlin model [49-51])に基づいて、有限要素法によるシミュレーションを試みることにした。図 4-5(a)はモデルの断面図、(b)は計算条件を示す。モールドは剛性体とし、

成形は真空中で行うと仮定した。また、ガラスが変形する際の空気の閉じ込め、泡、吸着は無視した。モールド構造は、周期(Λ)は 500nm、溝深さ(D)は 440nm に固定し、溝幅(G)、線幅($S=\Lambda-G$)、側壁角度(α)を変数としたシミュレーションを行った。ここで、成形前のガラスの厚みが、その表面に形成される微細構造の高さよりも十分厚ければ、バルク体として扱うことができる。本研究では、厚み 2250nm のガラスが剛性体の上に存在すると仮定した。また、ガラスの弾性係数(E)=11MPa、摩擦係数(μ)= 0.3、成形圧力=5MPa、Mooney-Rivlin 係数 $C_1=1.5$ 、 $C_2=0.375$ とした。[63]

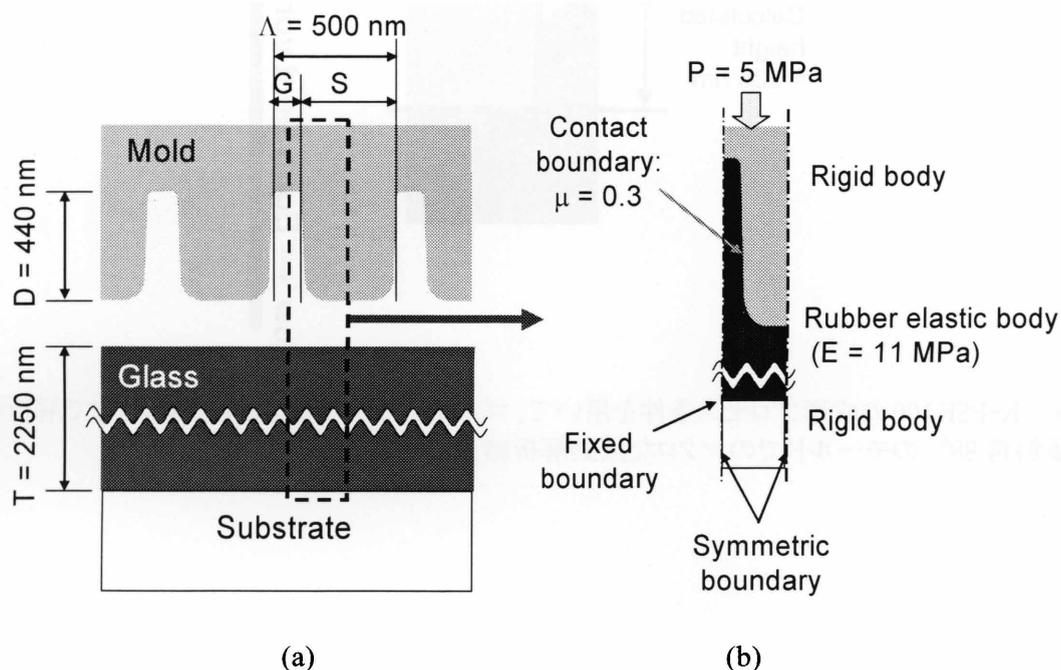


図4-5 Mooney-Rivlin model (a)断面図 (b)計算条件

4-2-6 シミュレーション結果と成形体の断面形状との比較

シミュレーションに用いたモールドの形状パラメータは、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $D=440\text{nm}$ 、 $G=200\text{nm}$ 、 $S=\Lambda-G=300\text{nm}$ であり、側壁の傾斜角度(α)は図 4-4 の樹脂レプリカで見積もられた 88° とした。図 4-6 に示す様に、計算で求めた構造高さは 235nm であり、実験値(250nm)とほぼ一致することがわかった。ここで、図 4-6 のシミュレーションにおける濃淡は等価ミーゼス応力分布を示し、静水圧力成分を除いたせん断流れの程度が可視化されている。つまり、濃い部分は「ガラスが流動しにくい領域」を示し、薄い部分は「ガラスが流動しやすい領域」を示す。今回の計算に使用したモールド形状では、ガラスが流動にくい領域が周期構造の先端部分に存在する。したがって、より高い構造体を得るためには、モールド形状の改善が必要であった。

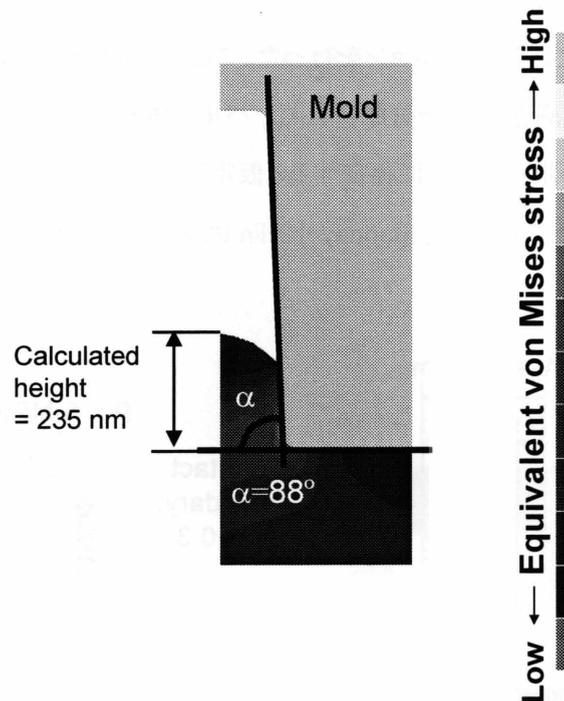


図4-6 K-PSK100の成形プロセス条件を用いて、ゴム弾性モデルによる有限要素法で解析した側壁傾斜角 88° のモールドでのマクロな流動解析結果

4-2-7 ドライエッチング条件と微細構造形状の関係(溝側壁角度制御)

モールドへのガラスの充填率向上のための改善策として、モールド溝側壁の傾斜角度を小さくすることを試みた。側壁の傾斜角度を制御するためのドライエッチング条件を探索したところ、反応性ガスとして用いる CHF_3 ガスに微量の酸素ガスを導入すると傾斜角度が制御できることを見出した。図4-7は、SiC基板表面のWSiとSiCのエッチング速度および両者の選択比の酸素濃度依存性である。酸素ガスの添加量によってマスクであるWSiと基材であるSiCのエッチング速度が相対的に変化した。すなわち、酸素の添加によって、WSiマスクのエッジの後退が促進され、傾斜角度の緩やかな溝構造がSiC表面に形成できると考えられる。5sccm以上の酸素ガスを添加すると、WSiマスクの耐久性が悪くなり過ぎるため好ましくないが、それ以下であれば、 CHF_3 ガスに対する酸素添加量を調整することで、溝側壁の傾斜角度を調整することができると考えられる。

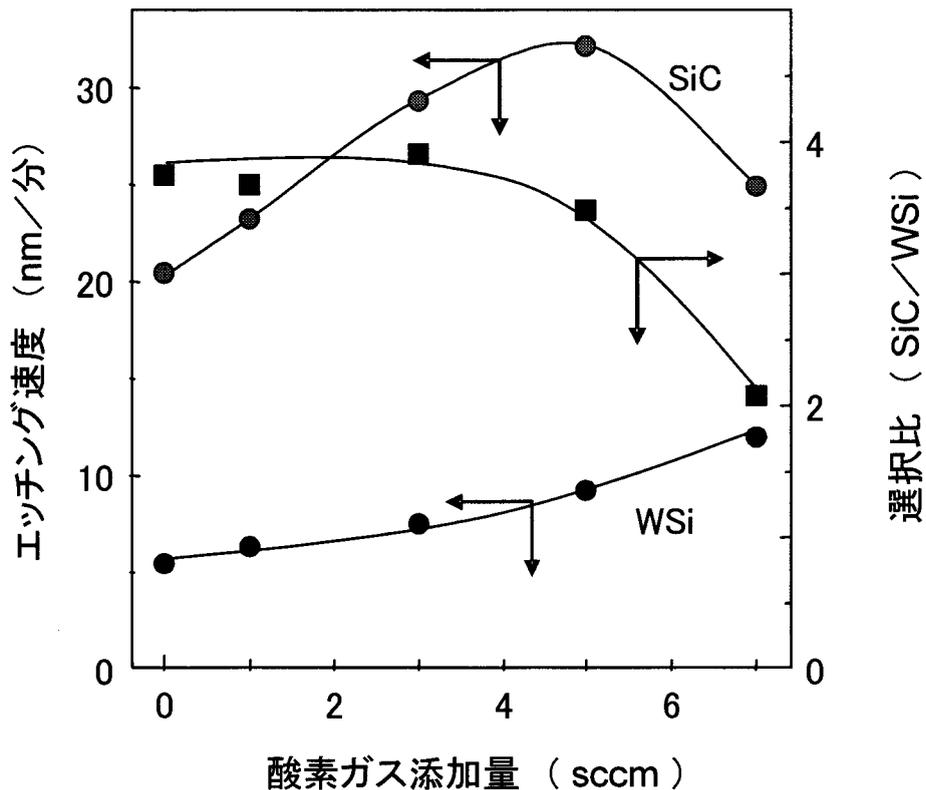


図4-7 WSiとSiCのエッチング速度および両者の選択比の酸素濃度依存性

図4-8(a)、(b)は、 CHF_3 ガス流量30sccm一定にして、酸素ガス流量を3、5sccmと増加させてドライエッチングを行ったSiCモールドの樹脂レプリカ断面SEM像である。期待通り、側壁の傾斜角度が 84° 、 80° と緩やかになった。側壁傾斜角の異なる2種類のSiCモールドを用いて、K-PSK100ガラスの成形を行った。溝構造の周期は500nm、溝幅200nm、深さは各々450~500nm、周期構造面積 $3 \times 3 \text{mm}^2$ である。成形条件は、温度 420°C 、圧力5MPa、10分間加圧した後、5分間で 370°C まで冷却して離型し、その後、室温まで冷却した。図4-8(c)、(d)は成形ガラスの断面SEM写真である。構造高さはそれぞれ270nm、300nmであり、傾斜角 88° のモールドよりも高い構造体が得られた。

一方、図4-5と同様な手法で、溝側壁角度と構造高さの関係をシミュレーションしたところ、図4-9(a)、(b)に示すように、傾斜角度が 84° 、 80° のモールドそれぞれにおいて、構造高さ251nm、271nmであった。傾斜角度 $80 \sim 88^\circ$ の3種類のモールドについて、これまで得られた構造高さに関する実験値と計算値をまとめると、図4-10に示す様に、構造高さと傾斜角度の間には直線的な関係があることがわかった。

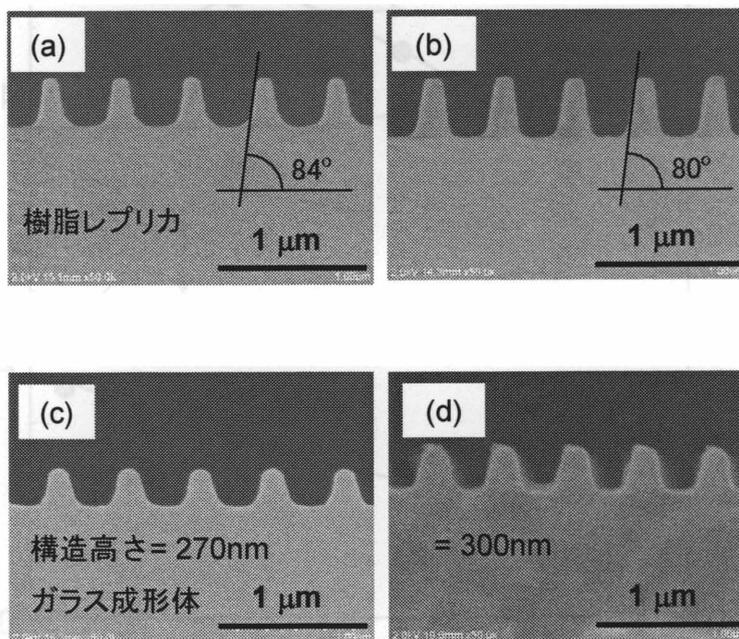


図 4-8 (a)(b)SiC モールド表面に形成した 1 次元周期構造(周期 500nm 、溝線幅 200nm 、溝側壁傾斜角度 84° および 80° 、溝深さ 400nm)の樹脂レプリカ断面、(c)(d)K-PSK100 を温度 420°C 、圧力 5MPa 、10 分間成形して得られた構造高さ 270nm および 300nm の成形体断面

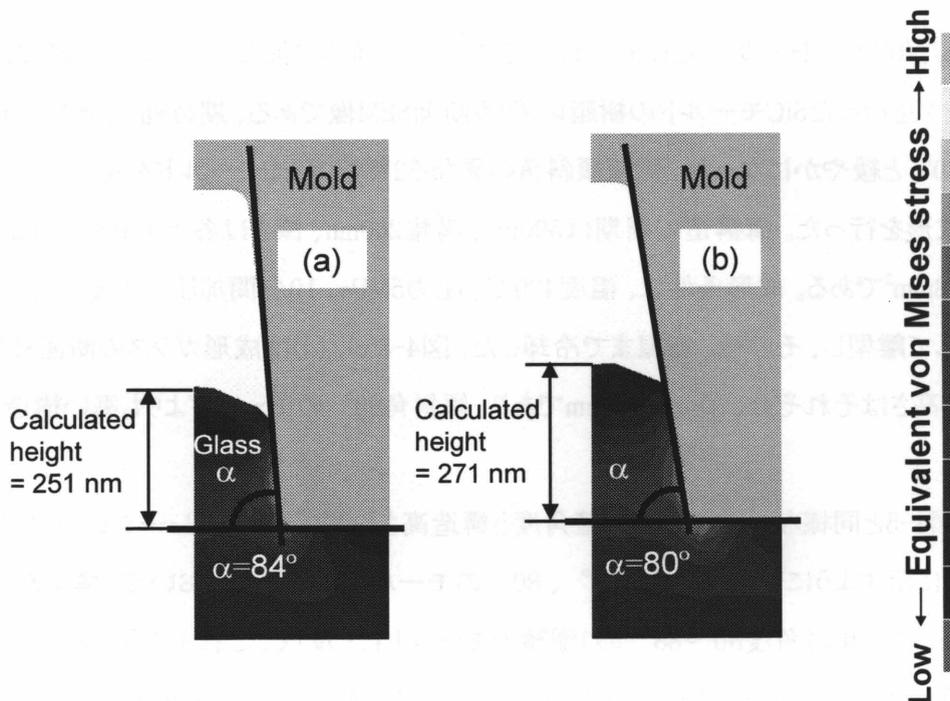


図 4-9 (a)溝側壁の傾斜角度が 84° のモールドで K-PSK100 ガラスを成形したと仮定した場合のゴム弾性モデルによる流動解析結果、(b)同じく溝側壁の傾斜角度が 80° の場合

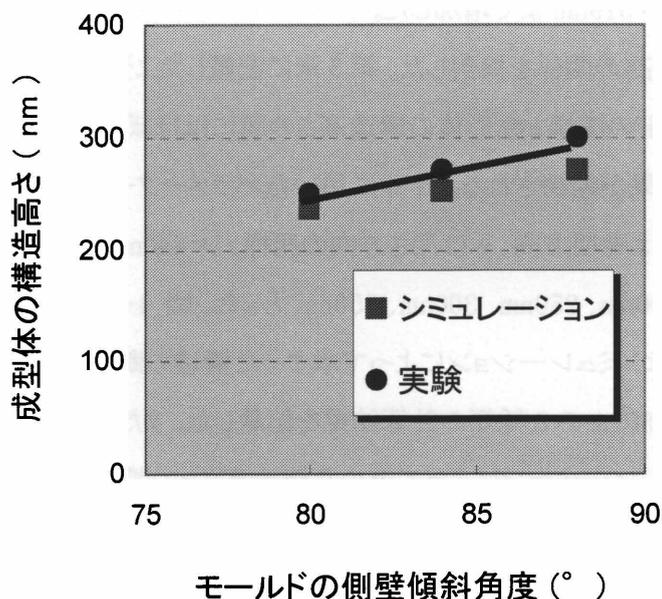


図 4-10 モールドの溝側壁角度と成形体の構造高さの関係
(シミュレーション結果と実験結果との比較)

4-2-8 シミュレーションによるモールド形状と成形性の相関の検討

傾斜角度の異なるモールドでの成形実験によって、傾斜角度を緩やかにした方が得られる成形体の構造高さが高くなることが明らかになったが、モールドの溝深さに対する比率、すなわち充填率は 75%以下であった。それ以上の構造高さを実現するために、高温あるいは長時間の成形を行うと、モールドとガラスが融着した。したがって、傾斜角度の調整だけでは著しい効果は期待できなかった。充填率の向上を阻害している要因は、シミュレーションによって得られる等価ミーゼス応力分布から推測されるガラスの流動が起こりにくい領域、すなわち「停滞領域」にあると推察された。このような領域は、モールド側壁の傾斜角度を変化させても残留している。そこで、停滞領域を消滅させるために、モールド周期構造の先端部分の形状を改善することにした。

周期構造の先端部分が曲率 $R=100\text{nm}$ の丸みを帯びていることを想定して、シミュレーションを行った結果を図 4-11 に示す。なお、モールドの周期は 500nm 、側壁傾斜角度は 84° とした。計算によって求めた構造高さは 262nm であり、先端の R を考慮しない図 4-9 のシミュレーション結果に比べると 11nm 高くなるのみで、大きな効果が期待できないことがわかった。

次に、先端が放物線状になっていることを想定してシミュレーションを行った。モールドの周期

および側壁傾斜角度は図 4-11 の場合と同じで、先端形状は $y=(2D/S^2)x^2$ (x は周期方向、 y は深さ方向) で表わされる放物線形状とした。図 4-12 に示す計算結果から明らかなように、停滞領域が解消され、構造高さが 319nm まで増加した。

さらに、溝幅と構造高さの関係を検討した。第3章に記載したように、GC モールドでのガラス成形実験の結果、モールドの溝幅と成形体の構造高さの間にはほぼ直線的な関係があったが、SiC モールドでも同様な効果が期待される。計算に用いたパラメーターは、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $D=440\text{nm}$ 、先端形状 $y=(2D/S^2)x^2$ (x は周期方向、 y は深さ方向の座標、 $D=440\text{nm}$ 、 $S=\Lambda-G$) の式で表す放物線形状とし、 $G=150\text{nm}$ 、 200nm 、 250nm 、 300nm 、 350nm とした。図 4-13(a) は計算に用いたモールドの断面形状、(b)~(d) はシミュレーションによって求めた構造の断面であり、ここでは代表例として $G=150\text{nm}$ 、 250nm 、 350nm の3種類の計算結果を記載した。また、図 4-14 は、5種類のモールドの溝幅を想定してシミュレーションによって求めた構造高さとの関係を示す。図 3-14 に示した実験結果と同様に、モールドの溝幅を広くすると、構造体の高さが直線的に高くなり、特に、 $G=350\text{nm}$ の場合は、これまでで最も高い 425nm に達することがわかった。

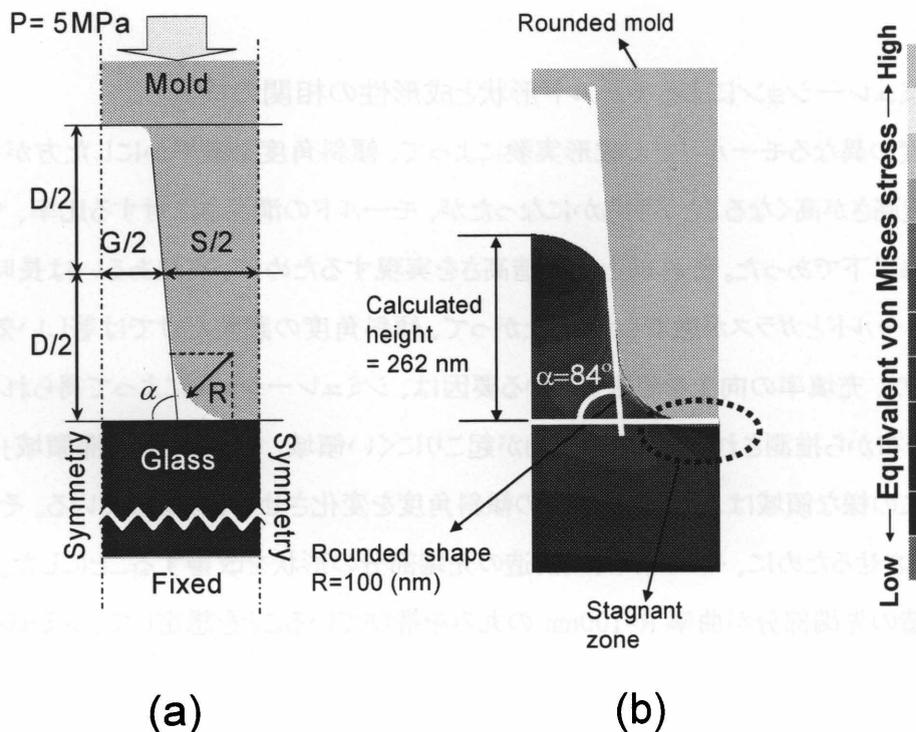


図 4-11 (a)計算モデル、(b)周期構造のパラメーターが、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $D=440\text{nm}$ 、 $G=200\text{nm}$ 、 $\alpha=84^\circ$ かつ周期構造の線幅両端の曲率 $R=100\text{nm}$ とした場合の計算結果

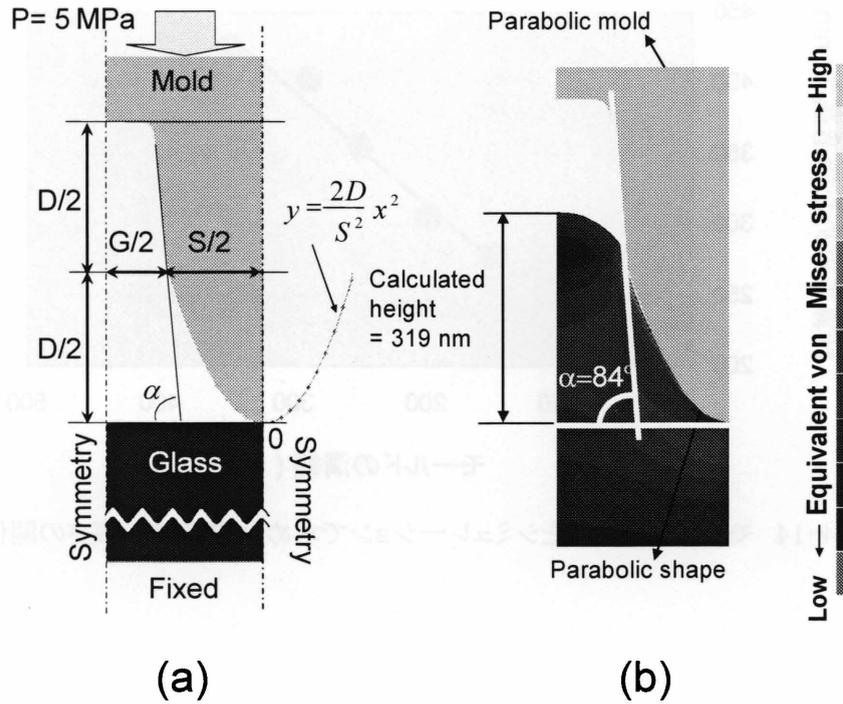


図 4-12 (a)計算モデル、(b)期構造のパラメーターが、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $D=440\text{nm}$ 、 $G=200\text{nm}$ 、 $\alpha=84^\circ$ かつ周期構造の線幅中央の先端形状を $y=(2D/S^2)x^2$ (x は周期方向、 y は深さ方向)で表した放物線形状とした場合の計算結果

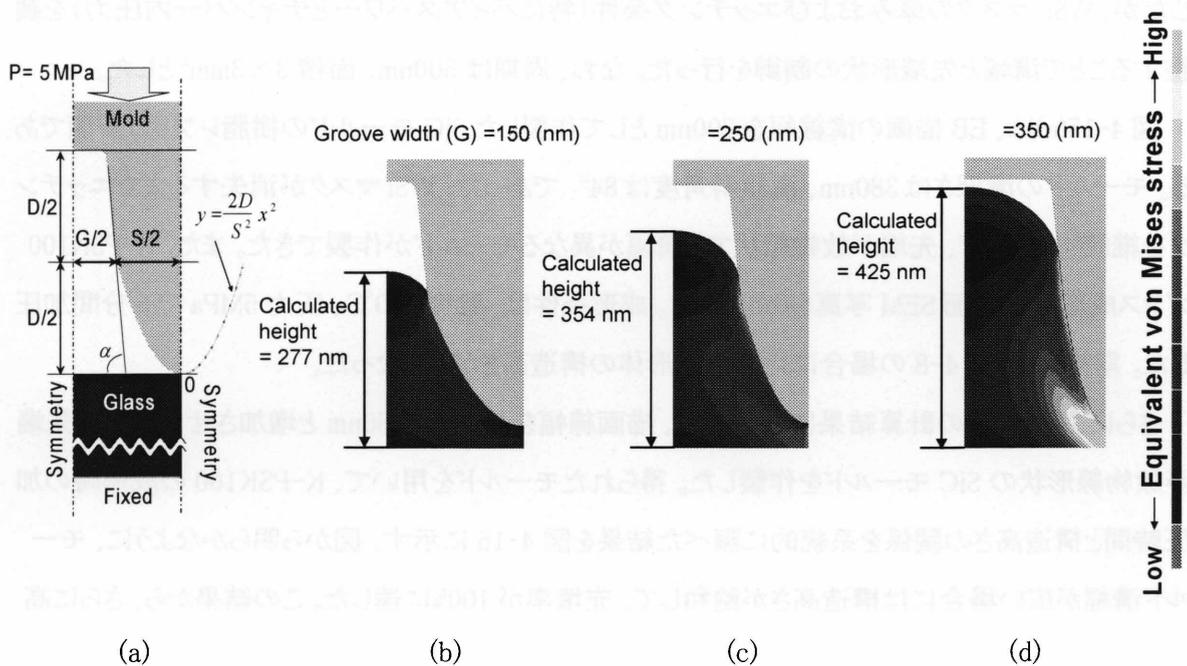


図 4-13 (a)計算に用いたモールドの断面形状、(b)~(d) 溝幅 $G=150\text{nm}$ 、 250nm 、 350nm とした場合の計算結果(周期構造のパラメーターが、 $\Lambda=500\text{nm}$ 、 $D=440\text{nm}$ 、 $\alpha=84^\circ$ 、周期構造の線幅中央の先端形状を $y=(2D/S^2)x^2$ (x は周期方向、 y は深さ方向)で表した放物線形状)

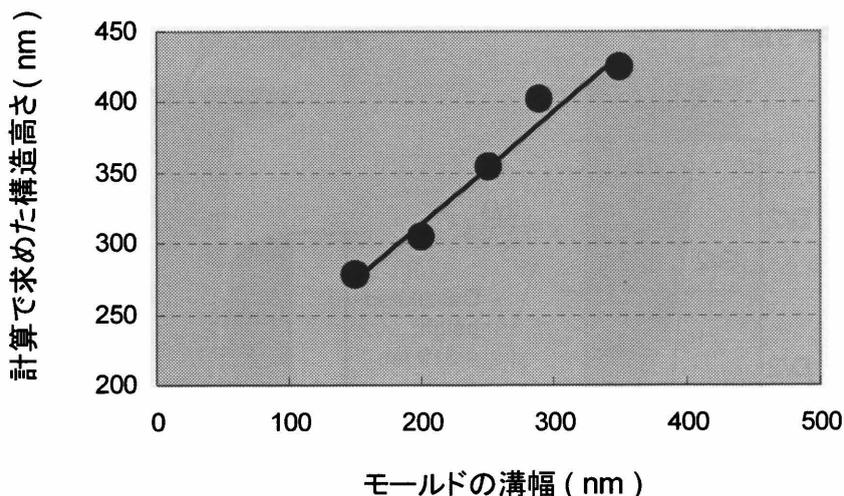


図 4-14 モールドの溝幅とシミュレーションで求めた構造体の高さの関係

4-2-9 先端が放物線形状の SiC モールドの作製とガラス成形

成形シミュレーション結果より、構造高さの高い 1 次元周期構造体を成形するためには、モールドの溝側壁の傾斜が緩やかで、周期構造の先端に平坦な領域がないモールドが好ましい事がわかった。そこで、更にドライエッチング条件を検討して、モールドの周期構造の凸部における先端形状の制御を試みた。微細加工プロセス条件は、4-2-1 および 4-2-2 に記載した条件とほぼ同じだが、WSi 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を行った。なお、周期は 500nm、面積 $3 \times 3 \text{mm}^2$ とした。

図 4-15(a)は、EB 描画の溝線幅を 200nm として作製した SiC モールドの樹脂レプリカ断面である。モールドの溝深さは 380nm、溝傾斜角度は 84° であった。WSi マスクが消失するまでエッチングを継続することで、先端が放物線状で、溝幅が異なるモールドが作製できた。また、K-PSK100 ガラス成形体の断面 SEM 写真を(b)に示す。成形条件は、温度 420°C 、圧力 5MPa で 5 分間加圧した。期待通り、図 4-8 の場合に比べて成形体の構造高さが高くなった。

さらに、図 4-13 の計算結果に基づいて、描画線幅を 230nm、250nm と増加させ、しかも、先端が放物線形状の SiC モールドを作製した。得られたモールドを用いて、K-PSK100 の成形時の加圧時間と構造高さの関係を系統的に調べた結果を図 4-16 に示す。図から明らかなように、モールド溝幅が広い場合には構造高さが飽和して、充填率が 100%に達した。この結果から、さらに高い構造高さを実現できると期待されたので、深い溝深さのモールドの作製を試みた。その結果、WSi マスクの厚みを増してドライエッチングを行うことで、図 4-17(a)に示すように溝深さ 620nm のモールドが作製できた。このモールドを用いて、温度 420°C 、圧力 5MPa、加圧時間 5 分の条件下で K-PSK100 を成形し、その表面に形成された周期構造の断面の SEM 観察を行った結果、図

4-17(b)に示す様に、これまでで最も高い構造高さ 540nm の成形体を得ることができた。

以上の結果より、図 4-18 の充填イメージに示すように、モールドの溝形状において溝側壁角度が小さく、先端形状が放物線状で、溝幅が広い程、ガラス粘性体が周期構造に充填されやすいことを実験によって確認することができた。

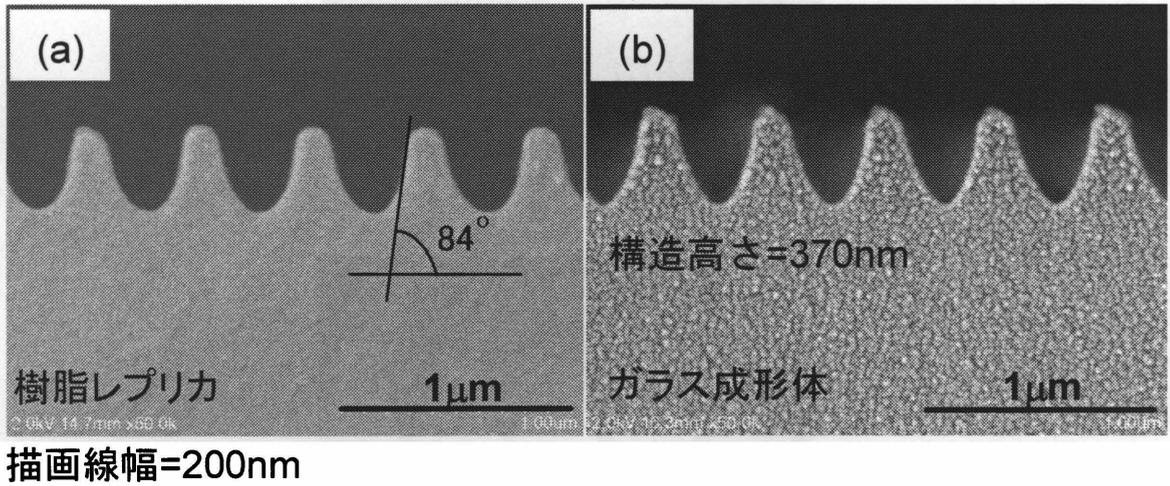


図 4-15(a)EB 描画線幅 200nm のレジストパターンをもとに作製した前端が放物線形上の SiC モールドのレプリカ断面と、(b)K-PSK100 の成形体断面(成形温度 420℃、圧力 5MPa、加圧時間 5 分)

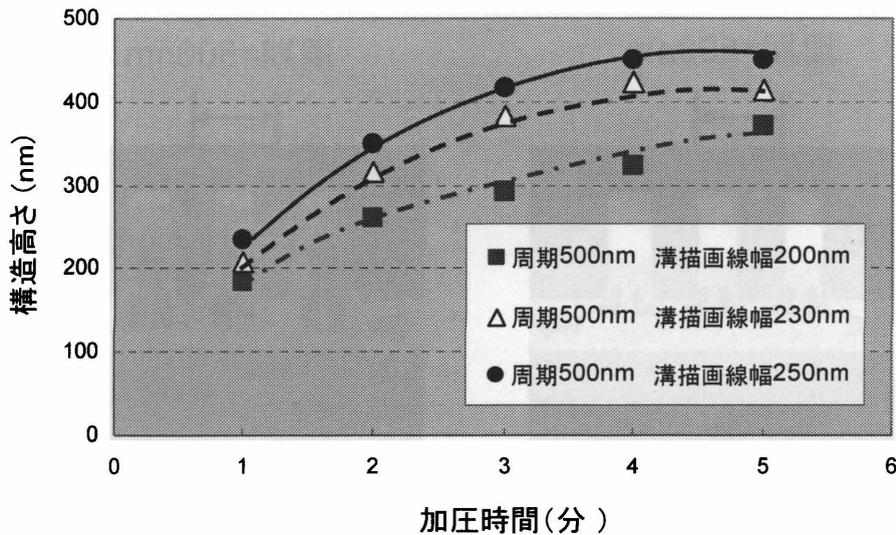
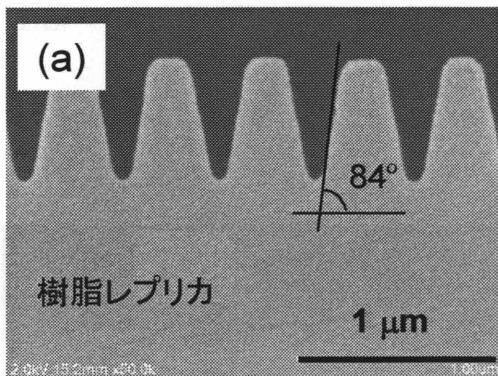


図 4-16 成形中の加圧時間と構造高さの関係(温度 420℃、圧力 5MPa、ガラス:K-PSK100)



描画溝幅 = 250nm

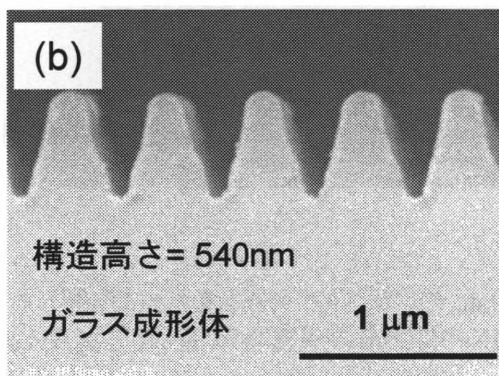


図 4-17 (a)周期 500nm、描画溝幅 250nm、周期構造面積 $3 \times 3\text{mm}^2$ 、溝深さ 620nm の 1 次元周期構造を基板表面に形成した SiC モールドの樹脂レプリカ断面、(b)成形した K-PSK100 の断面

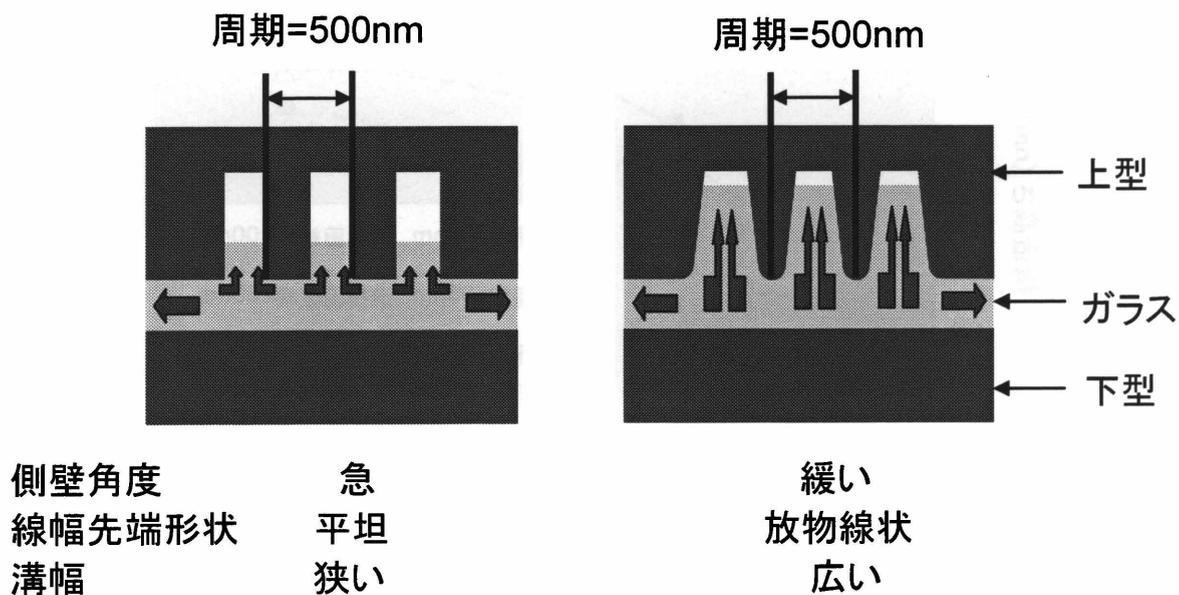


図 4-18 モールド溝へのガラスの充填イメージ

4-3 結言

第4章ではSiCモールドの形状とガラス成形体の形状との相関を調べ以下の結論を得た。

1. WSiマスクを介した CHF_3 ガスでのドライエッチングによって、SiCの微細加工が可能であった。

さらに、 CHF_3 に酸素を添加すると、WSiとSiCのエッチング速度が相対的に変化する現象を見出しモールドに形成された周期500nmの微細構造の側壁の傾斜角度を制御できた。この現象を利用して、周期500nmで、先端形状が矩形に近く、側壁角度が 88° 、 84° 、 80° の3種類のSiCモールドを作製し、リン酸塩系ガラス(K-PSK100)表面への1次元周期構造を形成した。その結果、モールドの傾斜角度が緩やかになると成形体の構造高さが増大することを明らかにした。

2. ゴム弾性モデルによる有限要素法を用いた成形シミュレーションによって、モールド形状の最適化について検討し、以下の(1)~(4)の結果を得た。

(1) モールドの溝側壁角度が大きくなるに連れてガラスの充填率が増し、高い構造が得られることが、シミュレーションで確認できた。

(2) モールド周期構造の先端部分に曲率を有した形状にすることで、より高い構造体を得られることがわかった。しかしながら、モールドの線幅の中央部分が平坦な形状の場合、その直下部分にはガラスが流動しない領域が存在することがわかった。

(3) モールドの線幅の中央部分の先端を平らな形状から放物線状形状に変更することで、モールド周期構造の先端部分直下にはガラスが流動しない領域が存在しなくなり、より高い構造体を得られることがわかった。

(4) モールドの溝側壁に傾斜角度を設け、線幅中央部の先端を放物線状形状にした場合において、モールドの溝幅を大きくすると、構造体の高さが直線的に大きくなることがわかった。

3. CHF_3 ガスと酸素の混合ガスによるドライエッチング条件を最適化することによって、周期500nm溝傾斜角 84° で線幅中央部の先端形状が放物線状のSiCモールドを作製した。このモールドを用いてガラス成形を行った結果、先端形状が矩形に近いモールドを用いて同一条件で成形した場合に比べて、成形体の構造高さが40%増大することがわかり、シミュレーション結果とよい一致を得た。

4. 周期500nm、溝側壁角度 84° 、溝深さ620nmで溝先端が放物線形状のSiCモールドを作製しリン酸塩系ガラス(K-PSK100)を成形したところ、これまでで最も高い成形体の構造高さ540nmを達成した。

第5章 高屈折率ガラスの開発と構造的複屈折波長板の作製

5-1 緒言

極めて高い耐熱性と機械的強度、および表面平滑性、耐薬品性などに優れ、ガラスレンズ成形に多用されているモールド材料である SiC への周期構造の形成を検討した結果、成形に適した形状制御が可能であり、ガラス表面への周期 500nm の 1 次元周期構造を形成できることが確認できた。しかしながら、第 3 章で得た知見から、周期 500nm では回折の影響によって、広い波長帯での位相差の発現は不可能であり、さらなる短周期が必須である。また、目標とする位相差 ($\delta' = 0.25$) を達成するためには、構造高さの向上、あるいはガラスの高屈折率化が必要であった。

本章では、第 3 章、第 4 章で得た知見をもとに、形状を最適化した周期 300nm の SiC モールドを作製してガラス成形条件を詳細に調べた。次に、位相差向上のために、新規に高屈折率ガラスを開発し、その両面に周期構造を成形することを試みた。

5-2 短周期モールドの作製とガラス成形

5-2-1 SiC モールドの作製

SiC 基板にはアドマップ社 YW タイプ (25mm×25mm×2mm) を用いた。モールド作製条件は第 4 章 2-2 とほぼ同様で、SiC 基板の表面に周期 300nm、面積 $3 \times 3 \text{mm}^2$ の 1 次元構造を形成した。図 5-1(a)、(b) は、 CHF_3 ガス流量 30sccm、酸素ガス流量 2sccm で各々 25 分間と 30 分間エッチングを行った SiC モールド表面の SEM 像である。側面の傾斜角度を、樹脂のレプリカ断面の SEM 観察によって求めた結果を図 5-1(c)、(d) に示す。各々のモールドの溝側壁角度は 87° 、 80° であった。また、溝深さは共に 370nm であった。これらのモールド表面にイオンビームスパッタ法でカーボン離型膜を形成し、ガラス成形を行った。

5-2-2 短周期 SiC モールドを用いたガラス成形

上述の周期 300nm の SiC モールドを用いて、ガラスの表面に 1 次元周期構造を形成した。温度 420°C 、圧力 5MPa の一定条件下で $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系リン酸塩ガラス(U-SK55M)を成形し、その表面に形成された周期構造の SEM 観察、および AFM 観察を行った。図 5-2 は、周期 300nm の SiC モールドを用いて成形したガラス表面の SEM 像を示す。また、成形中の加圧時間と構造高さの関係を図 5-3 に示す。傾斜角度 87° のモールドによる成形では構造高さは 200nm であるのに対し、 80° のモールドによる成形では構造高さ 230nm となり充填率は 15% 向上した。傾斜角度を緩やかにすると周期 500nm と同様、周期 300nm の構造体においても構造高さが増加する

ことがわかった。また、加圧時間の増加とともに構造高さが高くなることがわかった。いずれの成形においても、面積 $3 \times 3 \text{mm}^2$ の全領域にわたって構造が転写された。

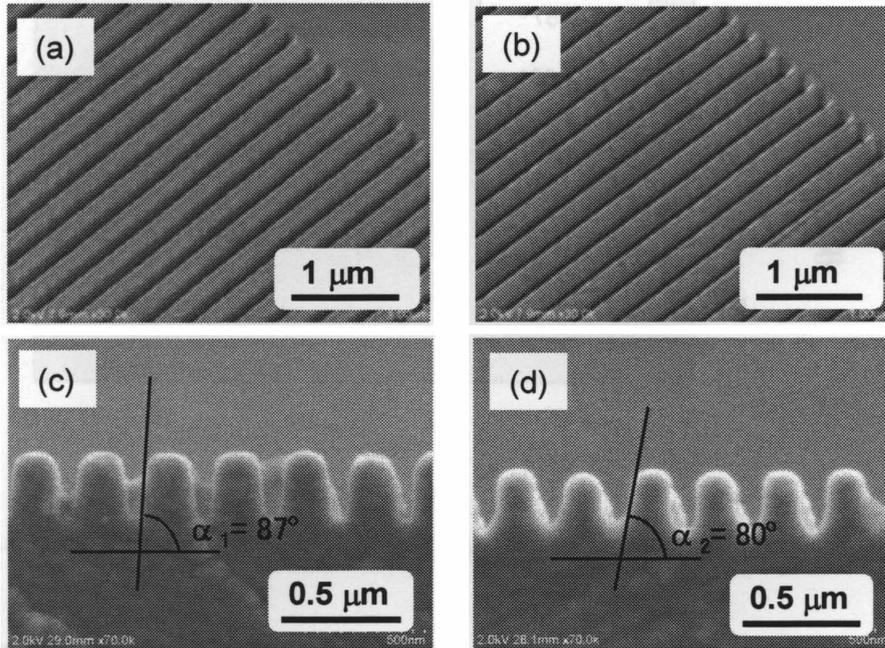


図 5-1 (a) 30sccm CHF_3 ガスで 25 分ドライエッチングした SiC モールド(周期 300nm、溝描画線幅 150nm)、(b)同条件で 30 分間ドライエッチングした SiC モールド、(c)(d)それぞれ、(a)および(b)の樹脂レプリカ断面

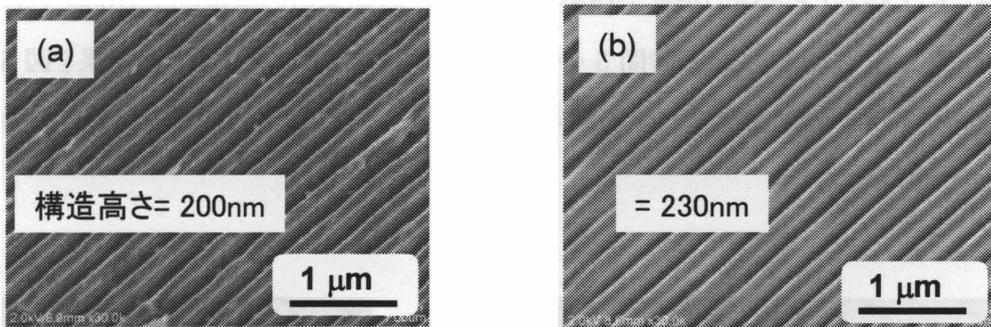


図 5-2 (a)図 5-1(a)のモールドを用いて U-SK55M ガラスを温度 480°C 、圧力 5MPa、5 分間成形した成形体の表面、(b) 図 5-1(b)のモールドを用いたガラス成形体の表面

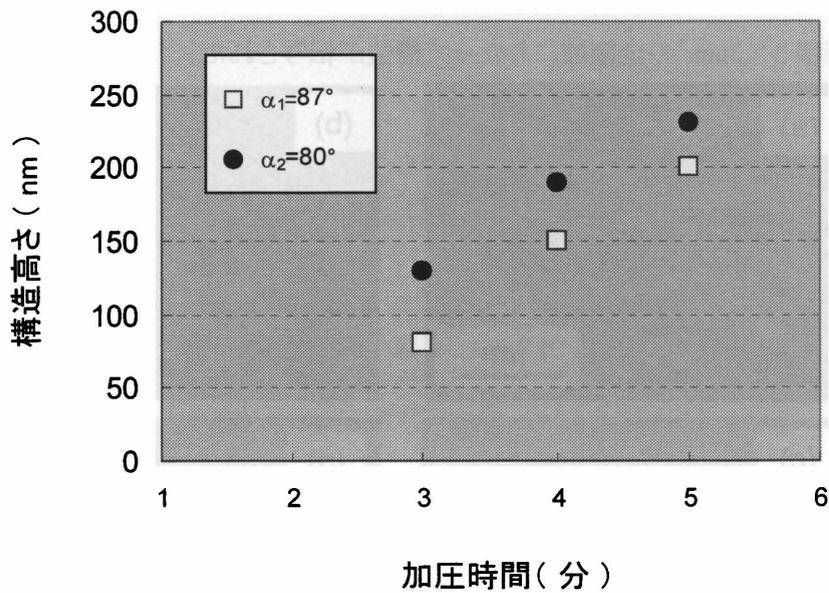
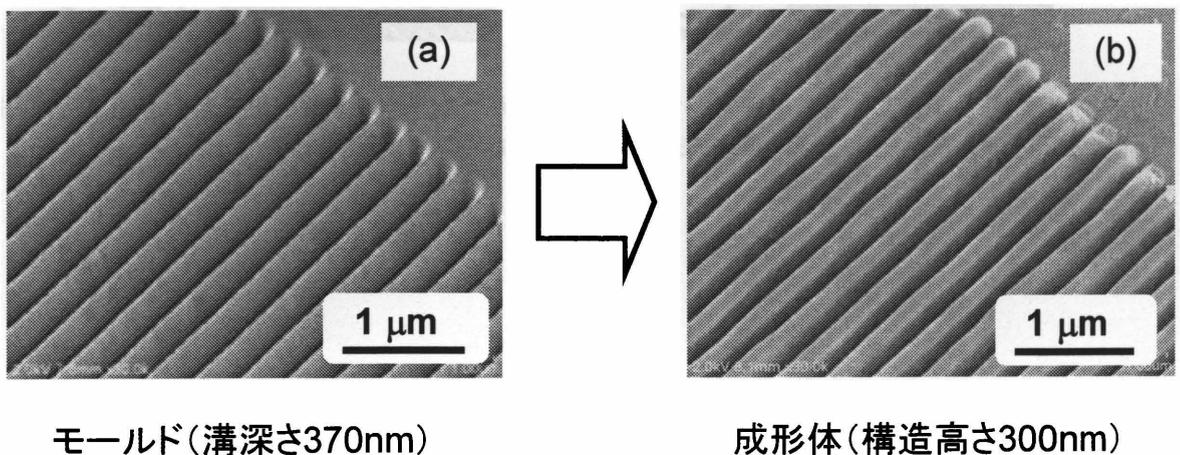


図 5-3 成形中の加圧時間と構造高さの関係 (温度 470°C、圧力 5MPa、ガラス:U-SK55M)

このように、形状を最適化した SiC モールドでガラス成形を行った結果、第 4 章で取り組んだ周期 500nm の成形から周期 300nm への短周期化が可能であることがわかった。次に、周期 300nm で面積が $6 \times 6 \text{mm}^2$ の 1 次元構造を SiC 基板表面に形成し、ガラス成形を試みた。成形に用いた SiC モールドは 5-2-1 と同様の条件で作製し、得られた周期構造の溝深さは 370nm であった。成形温度 480°C、圧力 7MPa、加圧時間 5 分の条件下で U-SK55M を成形した結果を図 5-4 に示す。構造高さ 300nm の微細構造が全面転写でき、モールド深さに対してガラスの充填率が 81% であることがわかった。



モールド(溝深さ370nm)

成形体(構造高さ300nm)

図 5-4 (a)周期 300nm の SiC モールド(面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$)と(b)U-SK55M ガラス成形体

5-3 位相差測定

周期 300nm の SiC モールドでの成形により得られた 1 次元周期構造によって発生する位相差を、回転検光子法で測定した。測定には位相差測定装置(大塚電子 RETS100)を用いた。測定結果を図 5-5 に示す。SEM および AFM で求めたガラス成形体の構造パラメーターは、周期(Λ)=300nm、体積含有率(f)=0.5、構造高さ(h)=300nm として、厳密結合波解析(GSOLVER, Grating Solver Development Co)によるシミュレーションした結果も合わせて示す。計算に用いた屈折率データは U-SK55M ガラスの実測値(第 2 章表 2-1)を線形補間して求めた。計算で求めた位相差は実測とよく一致し、波長 400nm 付近での実測値は $\delta' = 0.10$ であった。目標とする 1/4 波長板(位相差 $\delta' = 0.25$)を実現するためには、構造高さの更なる向上、あるいはガラスの高屈折率化が必要であった。

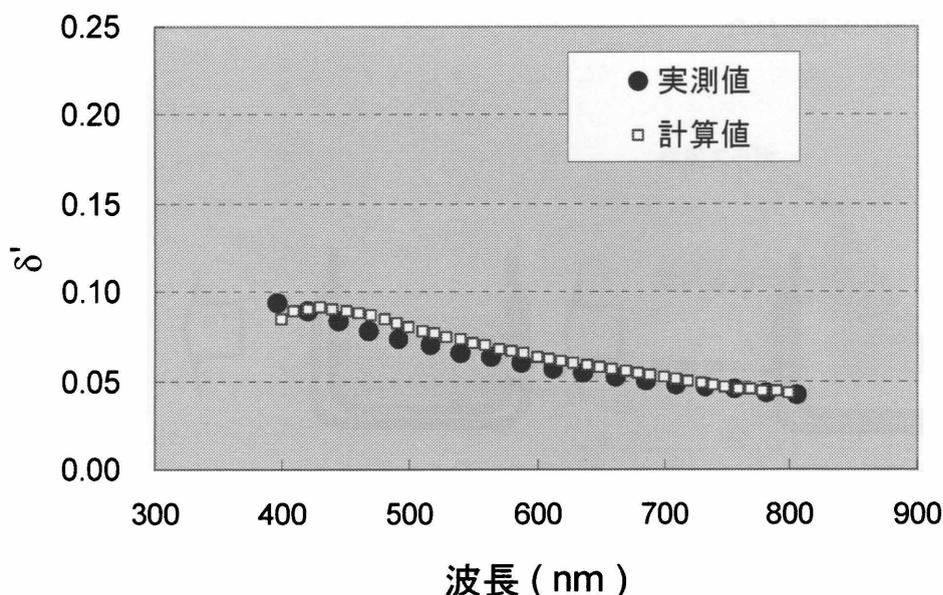


図 5-5 SiC モールドで成形した 1 次元周期構造体(U-SK55M ガラス、 $n_d 1.59$ 、周期 300nm、構造高さ 300nm)によって発生する位相差の測定結果と RCWA 法による計算結果

5-4 高屈折率低屈伏点ガラスの組成開発

本研究では、高屈折率で成形に有利な低屈伏点のガラスを開発するため、酸化ビスマス(Bi_2O_3)および酸化ゲルマニウム(GeO_2)を含有するホウ酸塩系に着目し、組成開発に取り組んだ。ホウ酸はガラスの骨格を形成し、ガラスを安定化させる成分である。酸化ビスマスは高屈折率化に有効で、かつガラスの屈伏点を下げる成分であり[64]、酸化ゲルマニウムは短波長域における

透過率の向上に有効な成分であることが報告されている。[65] まず、これらの成分を含む系のガラス化範囲を調べ、得られたガラスの物性を系統的に評価した。

5-4-1 Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃系ガラスのガラス化範囲検討

ガラス熔融実験は、Bi₂O₃、GeO₂、およびB₂O₃の原料粉末を50gに調合し、白金坩堝に投入し、自動昇降式高温炉(フルテック FTV-1700G)にて、大気中 1000~1200°Cの温度で1時間加熱して熔融した。その後、400°Cに加熱したカーボン製の鋳型に流し込み、徐冷炉(フルテック FT1200G-400)を用いて大気中 400°C、2時間保持した後、12時間かけて室温まで冷却した。ガラス熔融工程のフローチャートを図5-6に示す。

図5-7は、本実験で求めたBi₂O₃-GeO₂-B₂O₃系のガラス化範囲を示す。Bi₂O₃含有量が10~50mol%、GeO₂含有量が10~70mol%、B₂O₃含有量が25~55mol%の領域において結晶を含まない均一なガラスが得られた。

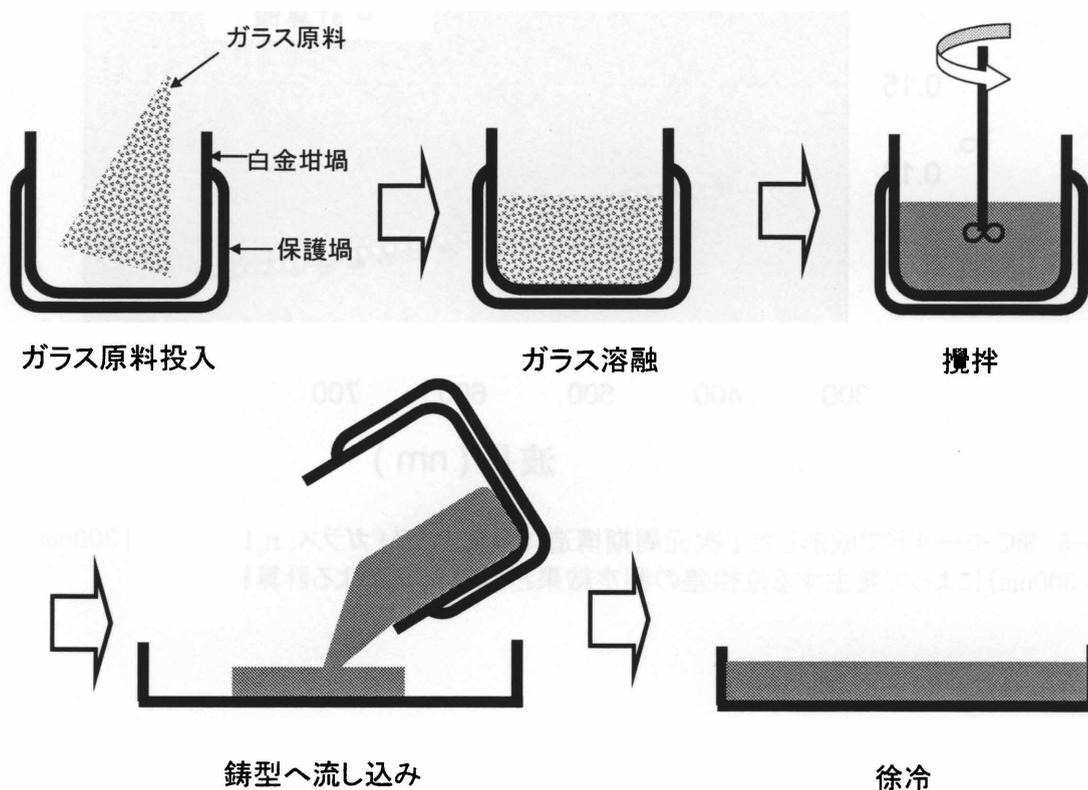


図5-6 ガラス熔融工程のフローチャート

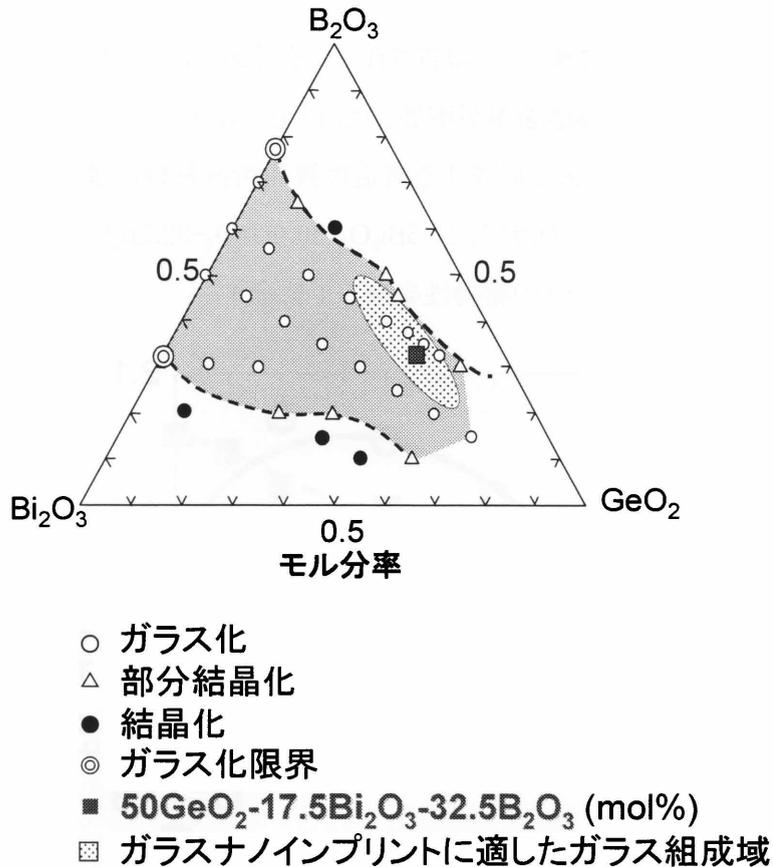


図 5-7 Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃ 系のガラス化範囲(バッチ量 50g での溶融後に鋳型にキャストして、結晶が含まれない組成の領域をガラス形成領域とした)

5-4-2 Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃ 系ガラスの物性

徐冷後のガラスを所定の形状に加工し、可視域の透過率、屈折率および屈伏点(At)を測定した。透過率の測定においては、10mm×20mm(厚み 3mm)に切り出したガラスの両面を光学研磨した。測定には、分光光度計(日立 U4000)を用いた。屈折率は、頂角が 90° になるように光学研磨したガラスを作製して、屈折率測定装置(カルニュー KPR-200)を用いて測定した。また、ガラスの屈伏点(At)は、4mm×4mm×10mmに加工したサンプルにて、熱膨張測定装置(セイコーインスツルメンツ Exstar6000)を用いて測定した。図 5-7 に示したガラス化範囲において、 n_d は 1.73~2.20、At は 400°C~480°Cであった。図 5-8 は、図 5-7 に記載した図中の(0.4Bi₂O₃・0.6B₂O₃)から(0.8Bi₂O₃・0.2B₂O₃)の組成ラインにおける GeO₂ 成分含有率(mol%)に対する屈伏点温度 At(°C)、 n_d (波長 588nm における屈折率)および波長 400nm における内部透過率(τ : 表面反射による損失を含まない透過率)を示す。 n_d は GeO₂ 含有率が増加すると減少するが、ガラス化範囲内では 1.7 以上の値を示した。また、At は、GeO₂ 含有率が増加すると上昇し、30mol%で最大

になった。このような最大値を示す現象は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスや $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラスにおいてホウ酸異常やゲルマン酸異常現象として報告されている。[66-67] 一方、 GeO_2 含有率の増加に伴い、波長 400nm における内部透過率が増加した。以上の結果をもとに、図 5-7 に示した全ガラス化範囲の中から、インプリント法で形成する構造的複屈折波長板に適した組成として、高屈折率、低屈伏点、高透過率の 3 つの点で、 $17.5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-50.0GeO}_2\text{-32.5B}_2\text{O}_3$ (以下、BGB ガラスと略す) が最適であると判断した。ガラスの諸物性を表 5-1 に示す。

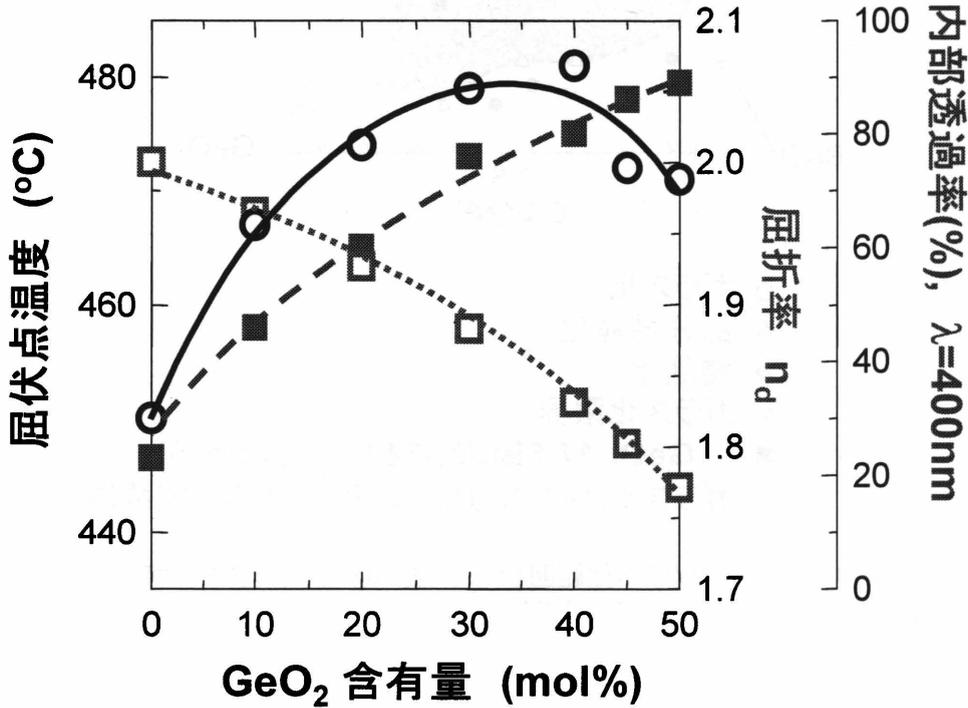


図 5-8 GeO_2 含有量(mol%)に対するガラスの屈伏点温度 A_t (°C)、 n_d 、および波長 400nm における内部透過率(T%)。図中各々、○はガラスの A_t (°C)、□は n_d 、および■は波長 400nm における T%を示す。

表 5-1 BGB ガラスの熱物性および各波長における屈折率

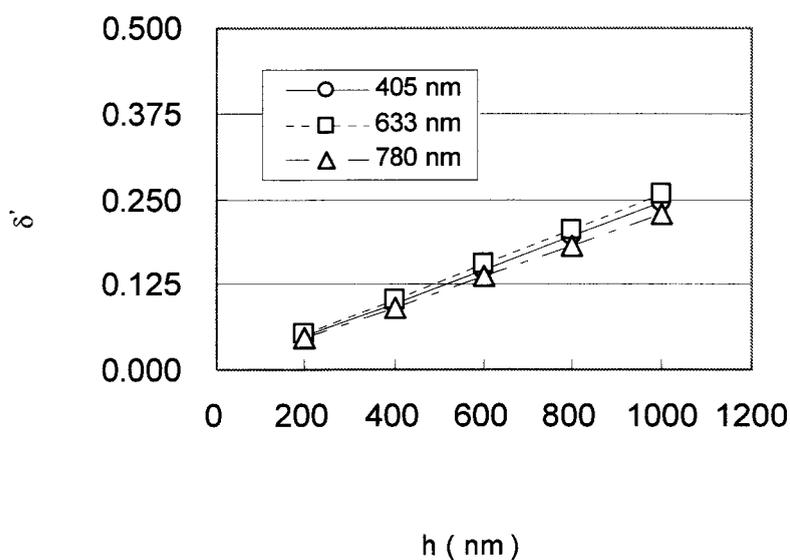
Tg	At	α	n_h	n_g	n_e	n_d	n_{633}	n_c	n_{832}	τ_{400}
°C	°C	$10^{-7}/^\circ\text{C}$								%
425	468	75.7	1.846	1.839	1.823	1.816	1.811	1.807	1.795	85

T_g はガラス転移点、 A_t は屈伏点、 α は熱膨張係数(温度範囲 $30^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$)、 τ_{400} は厚み 3mm のサンプルによる 400nm における内部透過率を示す。 $n_h, n_g, n_e, n_d, n_{633}, n_c, n_{832}$ は各々波長 404.7nm、435.8nm、546.1nm、587.6nm、632.8nm、656.3nm、831.8nm における屈折率を示す。

5-5 構造的複屈折 1/4 波長板の素子形状設計

前節で作製した新規ガラスに周期構造を形成した場合に、構造的複屈折によって発現する位相差(δ')と構造周期(Λ)、体積占有率(f)、構造高さ(h)、ガラスの屈折率(n_2)の相関について、有効媒質理論(EMT)に基づく式(1-6)を用いてシミュレーションを行った。構造周期は、光の波長よりも十分小さい方が有利であるが、作製の難易度の観点から 300nm とした。

第2章、図 2-4 において、 $f \geq 0.7$ の領域で δ' の波長依存性が小さくなった。そこで、 $f=0.7$ において、 $n_2=1.816$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ の場合の h と δ' との関係を計算した。結果を図 5-9 に示す。図より、BGB ガラスで、405、633nm、780nm のいずれの波長においても位相差 $\delta'=0.25$ を発現するためには、 h が 1000nm 必要であることがわかる。また、 $f=0.5$ に固定して、波長 405nm のみに対応するブルーレイディスクドライブ用の 1/4 波長板の素子形状を設計した。図 5-10 は、 $n_2=1.816$ 、 $\Lambda=300\text{nm}$ の場合の h と δ' の関係である。BGB ガラスで波長 405nm において位相差 $\delta'=0.25$ を発現するためには、370nm の構造高さが必要であることがわかった。

図 5-9 h と δ' の関係

$n_2=1.816$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.7$ の場合

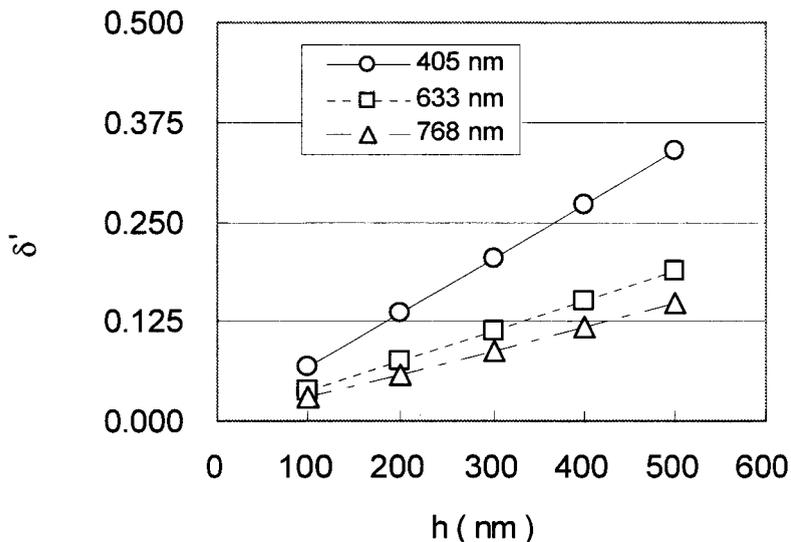


図 5-10 h と δ' の関係
 $n_2=1.816$ (波長 588nm)、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $f=0.5$ の場合

5-6 BGB ガラスの成形

5-6-1 SiC モールドによる片面成形

第 5 章 2-1 と同様な条件で、周期 300nm、描画溝幅 150nm、深さ 300nm、面積 $3 \times 3\text{mm}^2$ 、溝側壁角度 80° の周期構造が形成された SiC モールドの表面にカーボン離型膜を成膜し、BGB ガラスの成形を行った。成形温度はガラスの屈伏点より 10°C 高い 488°C とし、加圧時間は 2 分とした。使用したモールドおよび BGB ガラス表面に形成された周期構想の SEM 像を図 5-11 に示す。印加圧力が 8MPa の場合、構造体の高さは 150nm であった。得られた構造の位相差を測定した結果、図 5-12 に示す様に波長 400nm において $\delta'=0.10$ であった。図 5-13 に示す様に成形中の印加圧力を高くすると構造高さは徐々に高くなったが、目標とする 370nm には到達せず、印加圧力 9.7Mpa の成型ではガラスとモールドが融着した。また、成形温度が 488°C を越えた場合、あるいは成形時間が 2 分を越えた場合もガラスとモールドが融着した。したがって、これ以上過酷な成形条件では、面積 $3 \times 3\text{mm}^2$ 以上で高い構造高さの成形は困難であると考えられた。

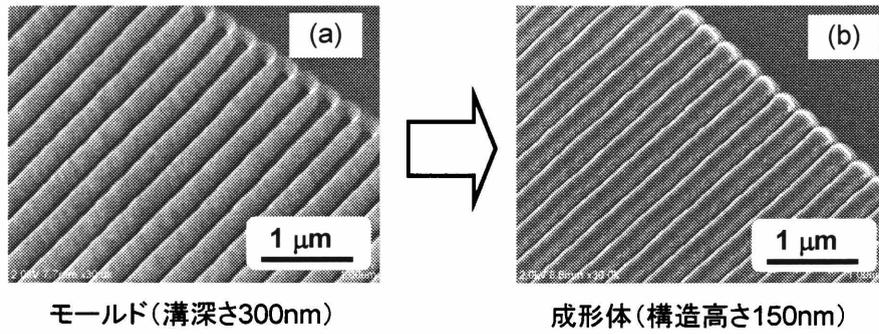


図 5-11 (a)周期 300nm の SiC モールド(面積 $3 \times 3 \text{mm}^2$)と(b)ガラス成形体の表面

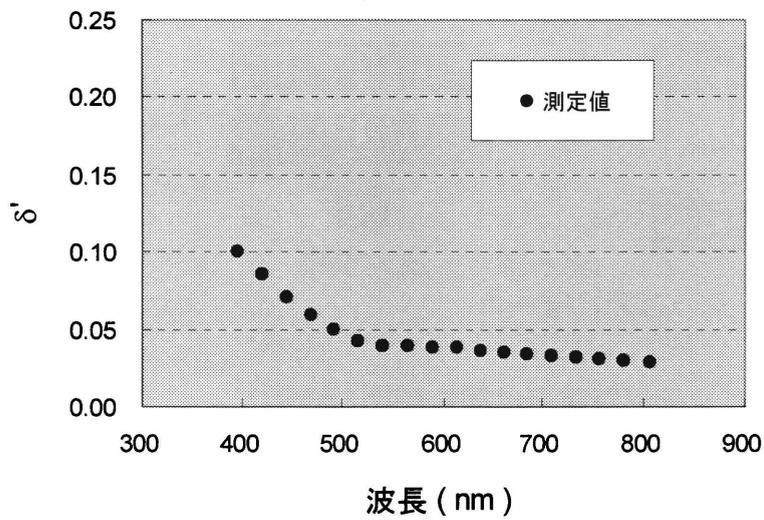


図 5-12 BGB ガラス(周期 300nm、構造高さ 150nm)によって発生する位相差測定結果

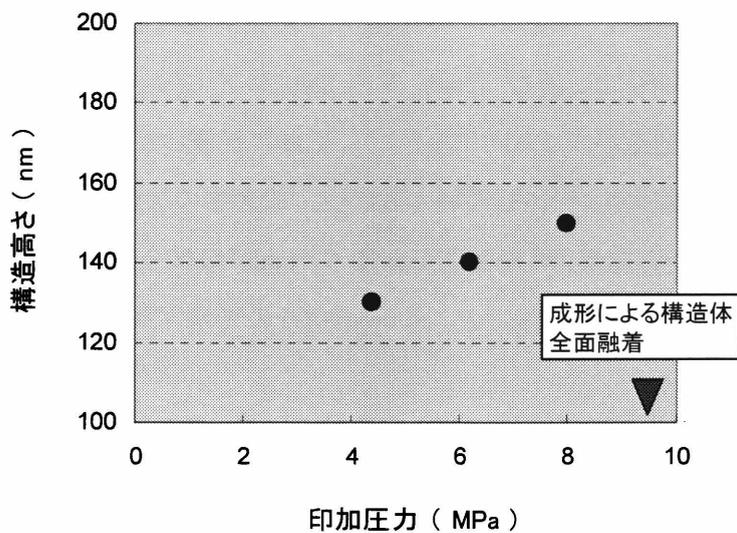
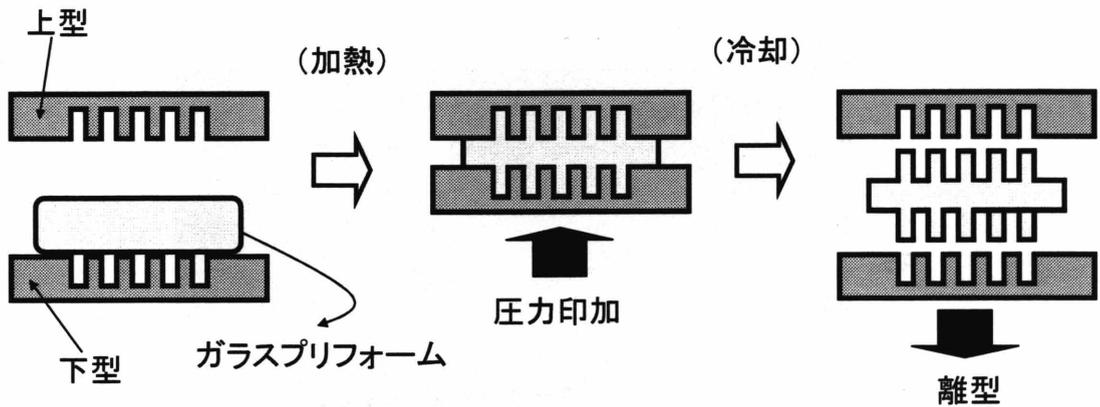


図 5-13 印加圧力と構造高さの関係(温度 488℃、成形時間 120 秒、ガラス:BGB)

5-6-2 BGB への両面成形

前節で述べた様に、BGB ガラスを用いて波長 400nm における位相差 $\delta' = 0.25$ を達成するためには、構造高さ 370nm が必要であるが、片面成形ではその約 1/2 が限界であった。そこで、ガラスの両面に周期構造を形成し、高い位相差を発現することを試みた。両面成形のイメージを図 5-14 に示す。



●上・下の1次元周期構造は同じ方向に配置

図 5-14 両面成形のイメージ図

第 5 章 2-1 と同様な条件で、周期 300nm、面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、溝深さ 220nm のモールドを 2 つ作製した。このモールドを用いて、BGB ガラスの両面に 1 次元周期構造を成形することを試みた。結果を図 5-15 に示す。成形には、直径 12mm、厚み 2mm 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。成形温度は、第 5 章 6-1 と同様に、BGB ガラスの屈伏点より 10°C 高い 488°C とし、成形中の加圧時間 2 分、印加圧力 8MPa の条件下で成形した。その結果、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 170nm、下面が 150nm であった。図 5-16 はその光学写真である。

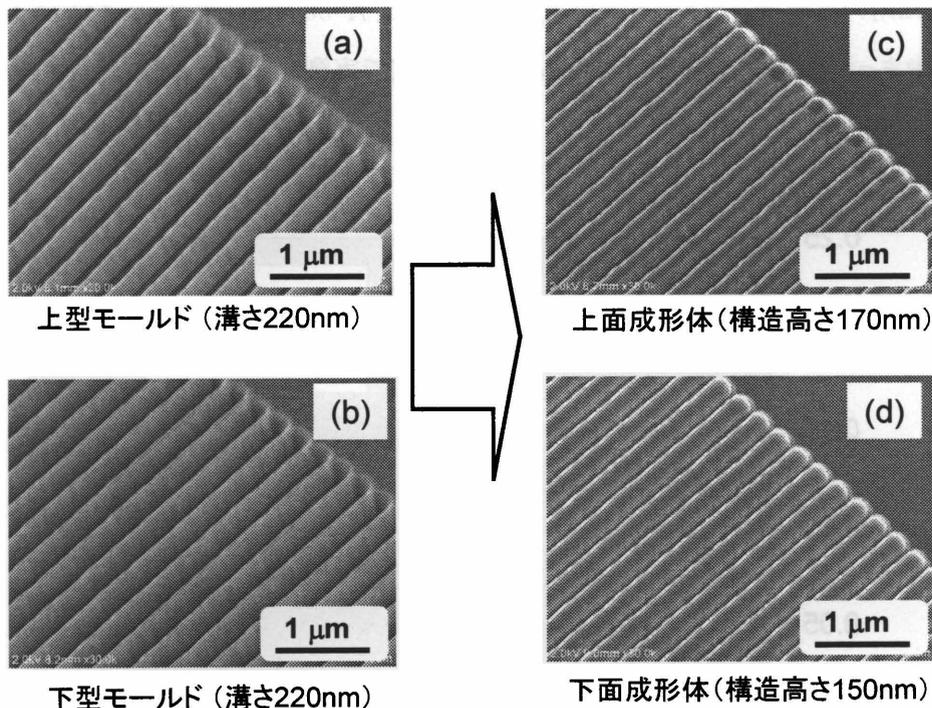


図 5-15 周期 300nm の1次元周期構造が 6mm×6mm の面積に形成された SiC モールドとガラス成形体の SEM 像：(a)、(b)はそれぞれ上下のモールド、(c)、(d)はそれぞれガラスの上下面に形成された周期構造

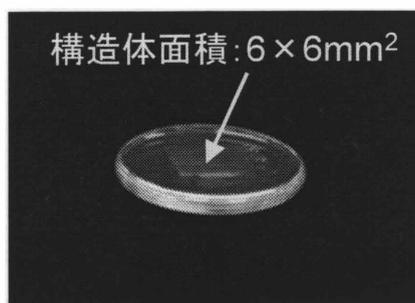


図 5-16 周期 300nm、面積 6×6mm² の両面成形体の光学写真

5-7 光学特性評価

5-7-1 両面成形体の位相差測定

BGB ガラスの両面に形成した1次元周期構造によって発生する位相差を、回転検光子法で測定した。測定には位相差測定装置(大塚電子 RETS100)を用いた。測定結果を図 5-17 に示す。また、SEM および AFM で求めたガラス成形体の構造パラメーターをもとに、厳密結合波解析(GSOLVER, Grating Solver Development Co)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は $n_d=1.82$ 、 $f=0.5$ 、 $\Lambda=300\text{nm}$ 、 $h=170\text{nm}$ および 150nm である。計算で求めた位相差は波長 450nm より短波長域で実測とほぼ一致し、波長 400nm 付近で $\delta' = 0.23$ であった。

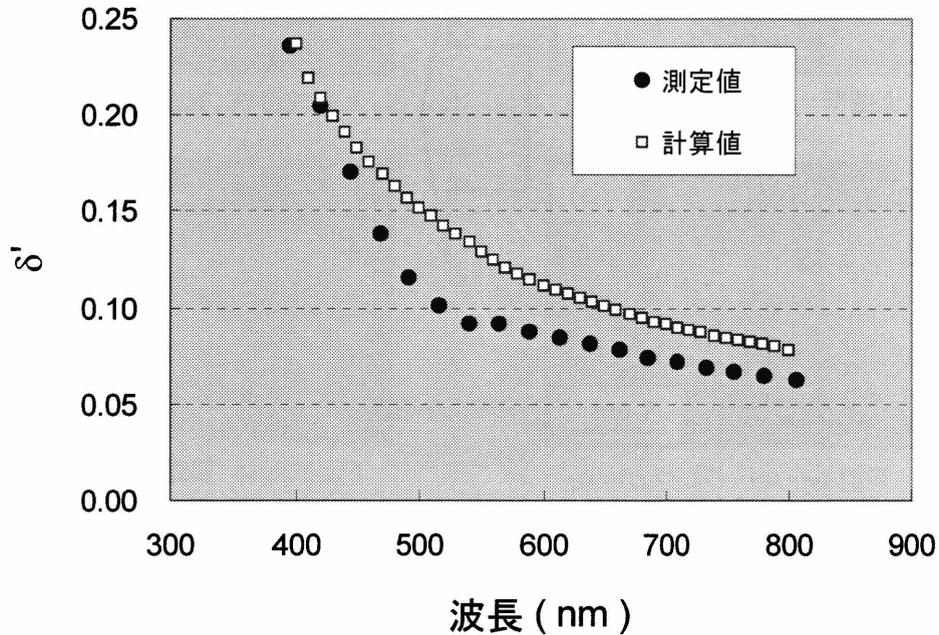


図 5-17 SiC モールドで両面成形した 1 次元周期構造体(BGB ガラス、 $n_d1.82$)によって発生する位相差の測定結果(周期 300nm 、上下構造高さ合計 320nm)と RCWA 法による計算結果

5-7-2 両面成形体の透過率測定

構造的複屈折波長板は透過光学系で使用されるため、その透過特性は実用上重要なポイントである。そこで、両面成形体の透過率を $200\text{nm} \sim 900\text{nm}$ の波長範囲で測定した。測定には分光光度計(日立 U4000)を用いた。得られた結果を図 5-18 に示す。また、同じ厚み(約 1.3mm)の光学研磨ガラスの測定結果も記載した。 550nm より長波長域では、光学研磨ガラスに比べて両面成形体の方が透過率は高くなった。これは周期構造による反射防止効果が作用したものと考えられる。一方、 550nm より短波長域の両面成形体の透過率は、光学研磨ガラスに比べて低くなった。これは、周期構造により回折が発生し、0 次の透過光が低減したことが原因であると推察された。このことは、RCWA より求めた透過率の計算結果でも確認できた。図 5-19 は、周期構造体に垂直入射した TE 光および TM 光の透過率およびそれらの平均値を RCWA で求めた結果である。平均値のスペクトル形状は、図 5-18 に示した実測値とよく似ており、波長 550nm 以下の透過率の減

少は、周期構造によって発生する高次の回折の影響である。

今後、更なるガラスの高屈折率化、短周期化、高い構造高さ、および最適な体積占有率を実現すれば、400nm～800nm の広い波長範囲で高い位相差が得られると期待できる。また現時点においても波長 405nm において透過率は 50%が確保されており、高出力のレーザー光を使用するブルーレイディスクドライブへの搭載が期待される。

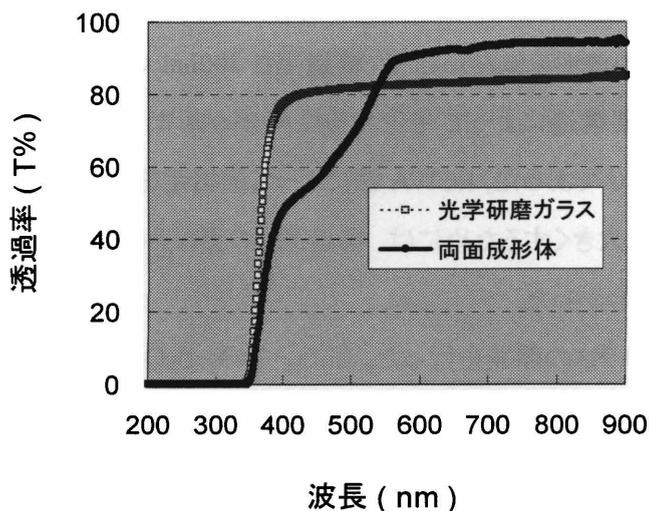


図 5-18 両面成形体(BGB ガラス、 n_d 1.82) および光学研磨ガラスの透過率測定結果

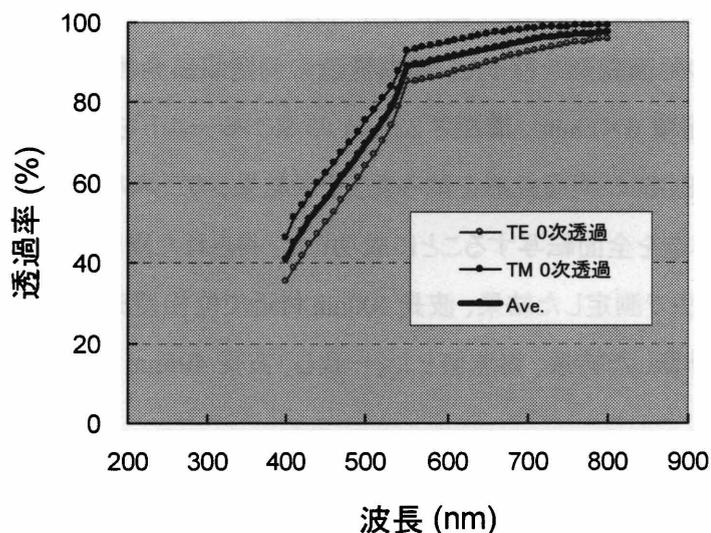


図 5-19 両面成形体(BGB ガラス、 n_d 1.82) の RCWA 法による透過率計算結果

5-8 結言

第5章では、周期300nmの1次元周期構造を形成したSiCモールドの作製と、新規に開発した高屈折率低屈伏点ガラスへのインプリント、および得られた構造体の光学特性評価を行い、以下の結論を得た。

1. 周期 300nm の SiC モールドの作製とガラス成形を行った。側壁傾斜角度や線幅中央部の先端形状が制御された周期 300nm、面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、溝深さ 370nm の SiC モールドを作製し、リン酸塩ガラス(U-SK55M)の成形を試みた結果、構造高さ 300nm の微細構造を全面転写することができた。得られた周期構造によって発生する位相差を回転検光子法で測定した結果、波長 400nm 付近で $\delta' = 0.10$ であった。RCWA 法によって位相差を計算した結果、実測値とよく一致した。位相差をさらに大きくするためには、構造高さの更なる向上、あるいはガラスの高屈折率化が必要である事がわかった。
2. 高屈折率低屈伏点ガラスの開発を行った。Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃ ガラスの組成の最適化を行い、17.5Bi₂O₃-50.0GeO₂-32.5B₂O₃(mol%, BGB と省略)が、高屈折率、低屈伏点、高透過率の3つの条件において最も好ましい組成であり、それらの値は屈折率(n_d)=1.82、屈伏点(A_t)=468°C、内部透過率 $\lambda=400\text{nm}$ =85%であった。
3. 構造的複屈折 1/4 波長板の素子形状を設計した。BGB ガラスを用いて、波長 405nm、633nm、780nm のいずれの波長においても位相差 $\delta' = 0.25$ を発現するためには、 $\Lambda = 300\text{nm}$ の場合、 $f = 0.7$ 、 $h = 1000\text{nm}$ であった。また、波長 405nm で位相差 $\delta' = 0.25$ を発現するためには、 $\Lambda = 300\text{nm}$ 、 $f = 0.5$ 、 $h = 370\text{nm}$ が好ましいことがわかった。
4. 高屈折率ガラスの両面成形を行った。周期構造の側壁傾斜角度や表面先端形状を最適化した周期 300nm、面積 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 、溝深さ 220nm の SiC モールドを作製し、新規に組成開発した高屈折率ガラス(BGB)の両面成形を試みた。その結果、ガラスの表裏面に構造高さ 170nm、150nm の微細構造を全面転写することに成功した。得られた周期構造によって発生する位相差を回転検光子法で測定した結果、波長 400nm 付近で位相差 $\delta' = 0.23$ であった。RCWA 法によって位相差を計算した結果、実測値とよく一致し、波長 405nm における透過率は約 50%であることがわかった。

第6章 今後の展開(新規モールド材料と離型膜)

6-1 緒言

本研究で取り組んだガラスインプリントには、GCおよびSiCモールドを用いたが、その他にも硬度、靱性、熱的・化学的耐久性に優れた材料が存在する。一方、モールド表面に形成する離型膜の選択も非常に重要であり、本研究で用いたのはカーボン膜のみであったが、今後、モールド基材やガラスとの相性を定量的に評価して、耐久性に優れた離型膜を開発する必要がある。本章では、GC、SiC以外のモールド材料の探索と、ガラスとモールドとの離型特性評価に関する基礎的な検討を行った結果について述べる。

6-2 モールド材料に関する検討

GCおよびSiC以外のモールド材料を調査し、本研究では、炭化タングステン(WC)、ダイヤモンド、白金(Pt)を検討対象として選択した。これらの材料をインプリント用微細構造モールドに使用する場合、その微細加工が重要となる。そこで、各々の材料について微細加工性とガラス成形性について調べた。

6-2-1 炭化タングステン(WC)の微細加工

WCはSiCよりも低硬度だが靱性が高いため、レンズ用モールドとして実用化されている。通常、WCの加工にはダイヤモンド砥石による研削法が使われるが、サブ波長の周期構造を加工することは困難である。そこで本研究ではドライエッチングによる微細加工を検討した。その結果、エッチングガスに塩素を、また、マスク材料としてシリカガラス薄膜を用いると、図6-1に示すような周期500nmの溝構造が形成できることを見出した。しかしながら、WCは直径がミクロンオーダーの微粒子の焼結体であり、バインダーとしてエッチングされにくいニッケル等が含まれているため、CVD法で作製されたSiCに比べると、側壁の面粗さの点で劣ることがわかった。また、塩素ガスでのエッチングが可能ではあるが、そのエッチング速度はSiCに比べると1/2以下であり、エッチング装置のランニングやメンテナンスのコストが高いという問題点がある。今後、バインダーフリーで粒度の小さなWC焼結体および低コストな微細加工プロセスが開発できれば、脆性破壊しやすいSiCに代わる安価なモールド素材として使われる可能性があると思われる。

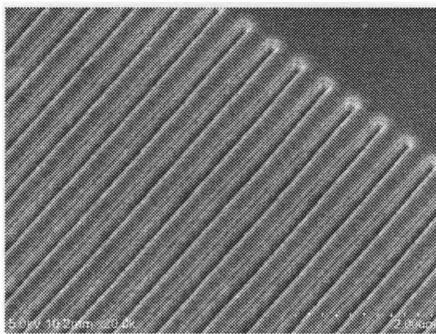


図6-1 塩素ガスでのドライエッチングで加工したWCモールド表面のSEM写真

6-2-2 ダイヤモンドの微細加工

モールド材料候補の中で最も硬度が高いダイヤモンドへの微細加工、およびガラスの成形性を検討した。表面が光学研磨されたSiC基板の上にダイヤモンド薄膜を化学気相堆積(CVD)法により約45 μm 成膜した。ダイヤモンド表面の微細加工には酸素ガスによるドライエッチングを用いた。加工によって得られた微細構造は、周期500nm、深さ250nm、面積3 \times 3mm²であった。図6-2は、ダイヤモンドモールドの表面、および、成形されたU-SK55Mガラス表面のSEM像である。成形温度は500 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力4MPa、成形時間140秒である。周期500nm、構造高さ200nmの成形体を得られた。このように、ダイヤモンドモールド表面への微細構造の形成およびガラス成形が可能であることが確認できた。しかしながら、現時点ではダイヤモンド基材が非常に高価であり、今後、耐久性とコストとの相関を慎重に検討する必要がある。

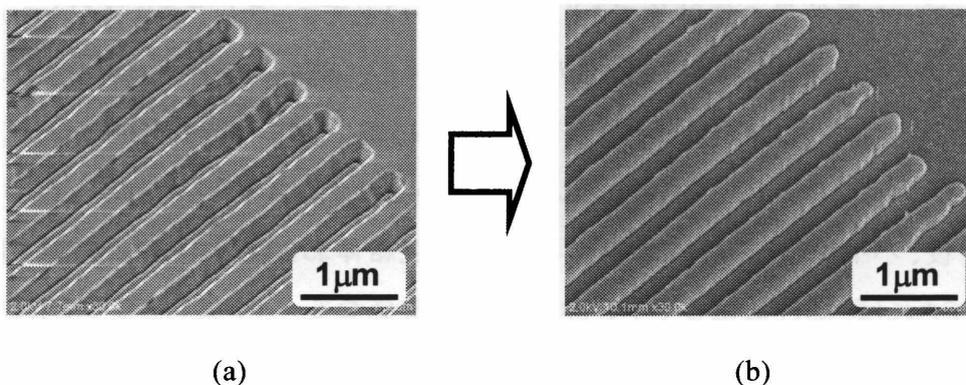


図 6-2 (a)酸素ガスを用いたドライエッチングによって加工したダイヤモンドモールド表面、(b)リン酸塩系ガラス(U-SK55M)の成形体のSEM像

6-2-3 白金の微細加工

ガラスと反応し難い貴金属である白金(Pt)に着目し、モールドとしての可能性を検討した。表面が光学研磨された超硬(WC)基板上にPt薄膜をイオンビームスパッタ(IFS)により約 $1\mu\text{m}$ 成膜した。続いて、ガリウム(Ga)液体金属をイオン源とする収束イオンビーム(FIB)装置(エリオニクス EIP-5400)にて、周期 500nm 、深さ 500nm 、面積 $20\mu\text{m}\times 80\mu\text{m}$ のパターンを加工した。加工後のPt表面のSEM像を図6-3(a)に示す。また、U-SK55Mガラスの成形結果を図6-3(b)に示す。成形温度は 500°C 、圧力 4MPa 、成形時間 140秒 である。ガラス成形体の構造高さは 490nm で、表面が非常に滑らかであった。しかしながら、複数回成形すると、部分的にPt薄膜の剥離、損傷が発生しやすく、モールド基板と白金との密着性の改善が必要ながわかった。また、FIBの加工には 61時間 を要し、実用化のためにはドライエッチング等の簡便な加工方法の検討が求められる。

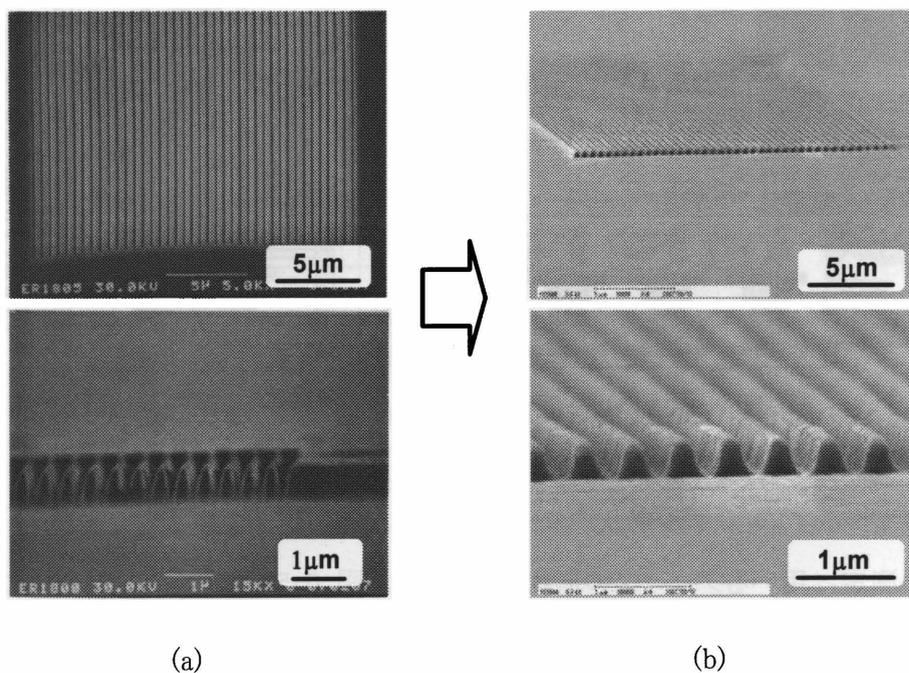


図 6-3(a)収束イオンビーム(FIB)法で微細加工した白金(Pt)モールド表面、(b)リン酸塩系ガラス(U-SK55M)の成形体のSEM像

6-3 離型特性評価

第3章～第4章では、GCやWCの表面に形成した微細構造をガラス表面にインプリントするためのプロセスの研究に取り組んだが、その際のガラスとモールドとの離型特性に関する定量的な評価は未着手の状態であった。そこで本研究では、数百 $^\circ\text{C}$ の高温域でガラスとモールドとの離

型力を測定するための装置を開発した。

装置の概略を図 6-4 に示す。ガラスの加熱、冷却機構は通常ガラス成形装置と同様で、赤外線ランプによる高速加熱によって、窒素雰囲気あるいは真空中で成形を行うことができるが、加圧機構しか持たない通常ガラス成形装置とは異なり、サーボモータでの正確な位置制御、ロードセルによる加圧軸にかかる力のフィードバック制御が可能である。測定温度は室温～700℃、圧縮力の制御範囲は+1N～+400N、引張力の制御範囲は-50N～-1N、ロードセルの分解能は 1N である。本装置を用いれば、離型力だけでなく成形時のガラスの粘弾性的な挙動や、ガラスの膨張係数および粘度の測定も可能である。

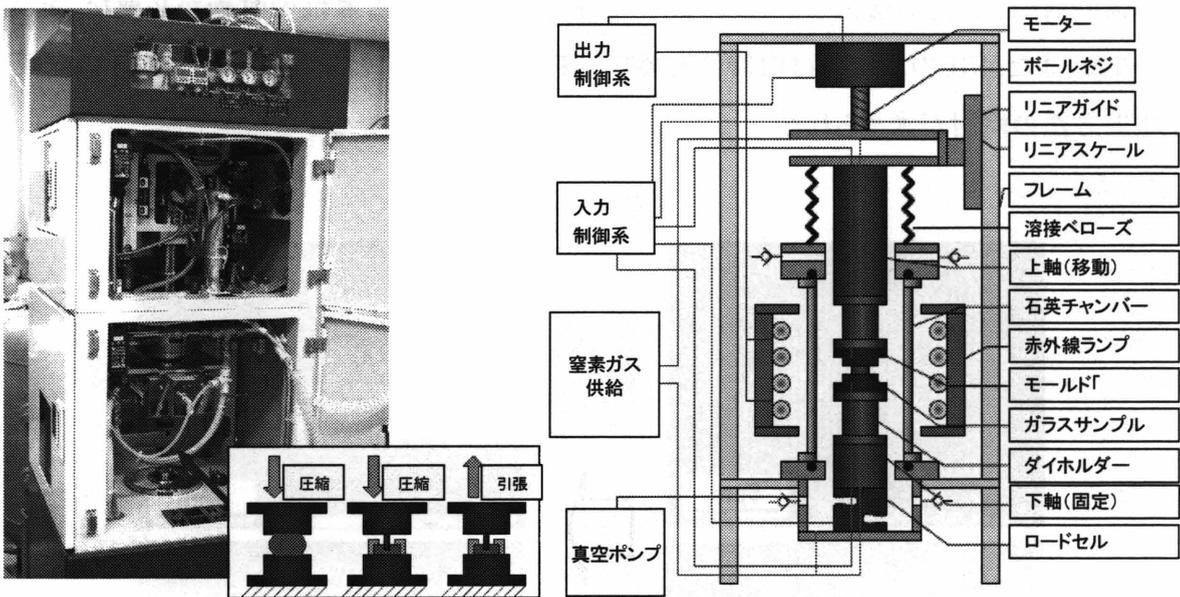


図 6-4 動的成形特性解析装置の外観(左)と構成図(右)

6-3-1 測定プローブとサンプル形状

離型力の測定に用いるプローブの形状を検討した。図 6-5(a)に代表的なプローブ形状を示す。プローブの材質は、光学レンズの成形に汎用的に用いられているタングステンカーバイド(WC)で、光学研磨した先端部分にカーボンを成膜した後に離型力の測定を行った。尚、成膜にはイオンビームスパッタ(IBS)装置(アルバック IBS-6000S)を用いた。成膜は、到達真空度 5×10^{-5} Pa、アルゴンガス流量 20sccm、成膜時圧力 5×10^{-5} Pa、RF パワー 50W、成膜前逆スパッタリング時間 20 秒、成膜時間 50 分、基板温度 450℃、基板回転数 10rpm の条件にて行い、膜厚は約 40nm であった。また、測定に用いたガラスは、リン酸塩ガラス K-PSK-100 で、図 6-5(b)に示す様に上下面を鏡面研磨した直径 16.0mm、高さ 7.0mm の円筒形状である。

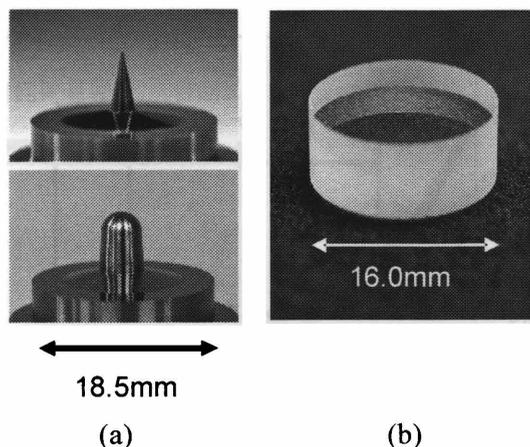


図 6-5 (a)上:円錐および(a)下:半球 WC 製プローブ、(b)測定用ガラスの外観

6-3-2 円錐プローブを用いた離型力測定

測定用ガラスを屈伏点よりも 10°C 高い 425°C に加熱した後に、プローブ先端を速度 10 $\mu\text{m}/\text{秒}$ で 2mm 押し込み、60 秒一定に保ち、その後速度 10 $\mu\text{m}/\text{秒}$ でプローブ先端がガラスから完全に離れるまで引き抜いた。この間にロードセルで検出された力の変化を図 6-6 に示す。図の左部分が押し込み時に要した力、また、右側の小さな下向きの波形が離型に要した力を表している。押し込みに伴ってプローブにかかる力が上昇し、押し込み動作を停止すると応力が緩和するため、ロードセルにかかる力が徐々に減少した。その後、離型の際には、押し込む時とは反対向きの力が測定できた。図 6-7 は、同一のプローブで 4 回測定を繰り返した結果である。1 回目は 5 秒程度で離型が終了しているが、回を重ねる毎に時間が長くなり、4 回目は 20 秒以上を要している。これは、測定を繰り返す毎にカーボン膜が剥離しているためであり、その原因の一つに、プローブ側面が急傾斜であるために膜の密着性が低いことがあげられる。そこで、離型膜の密着性を上げるために先端が半球状のプローブで同様な測定を行うことにした。

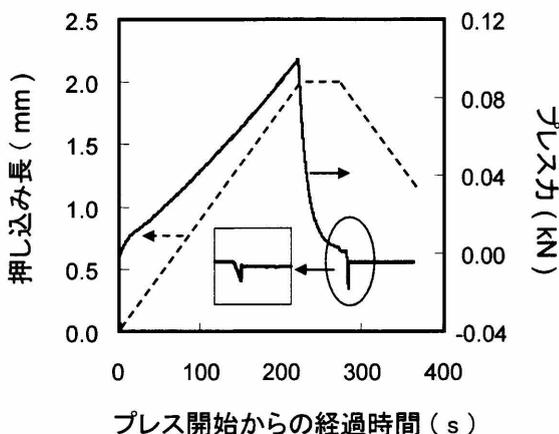


図 6-6 屈伏点プラス 10°C に加熱したガラス(PSK-100)への円錐プローブの押し込み及び引き抜きに要した力(押し込み長は 2mm)

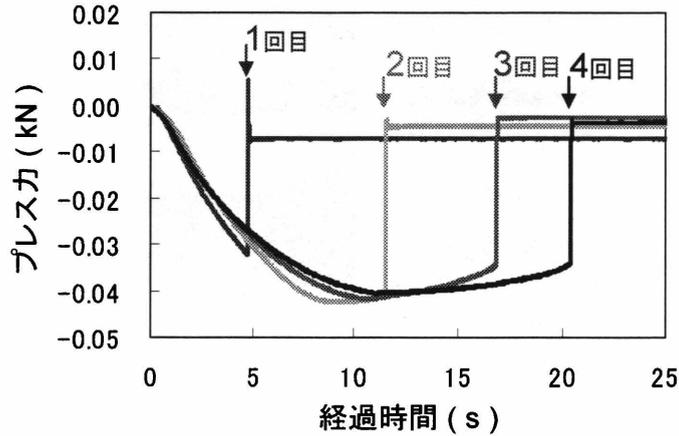


図 6-7 屈伏点プラス 10°Cに加熱したガラス(K-PSK100)へ 2mm 押し込んだ円錐プローブの引抜きに要した力(4 回の実験結果)

6-3-3 半球プローブを用いた離型力測定

先端が半球形状のプローブを用いて 6-3-2 と同様な測定を行った。なお、プローブの押し込み長は 0.7mm である。離型の際にロードセルで検出された力の変化を図 6-8 に示す。離型に要した力(ロードセルにかかる力)は約 30N であり、押し込み長を 2mm に設定した円錐プローブの場合(約 40N)よりも小さかった。図から明らかな様に、円錐プローブの結果と比べて離型波形の形状ばらつきが小さく、顕微鏡等では膜剥がれが確認されなかった。したがって、プローブが半球形状の方が再現性のよい離型特性評価ができることがわかった。

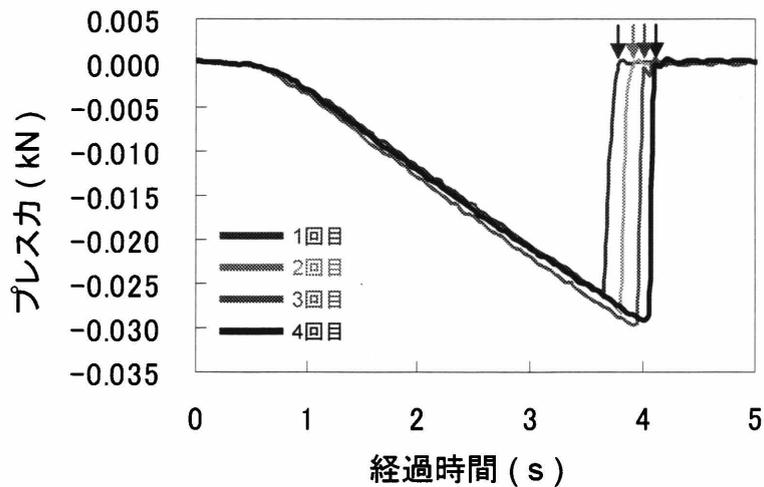


図 6-8 屈伏点プラス 10°Cに加熱したガラス(K-PSK100)からの半球プローブの離型に要した力(4 回の繰り返し実験の結果)

6-3-4 カーボンとダイヤモンドライクカーボン(DLC)の比較

再現性のよい離型力測定が可能な半球プローブを使用し、離型膜がカーボンの場合と DLC の場合で離型力にどのような差が現れるかを調べた。DLC の成膜には、高周波パルスバイアス同時印加型プラズマイオン注入・成膜(PBII)装置を用いた。この装置の特徴は、バイアスをかけて正に帯電したプラズマ種を基板に密着させることができる点にある。今回は、真空到達度 8×10^{-4} Pa、成膜時圧力 0.7 Pa、パルスバイアス-3.5 kV の条件下で、室温にて膜厚 25 nm の DLC を成膜した。測定に用いたガラスは K-PSK100 で、測定温度 425°C、離型速度: $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ とした。1 回目の測定結果を図 6-9 に示す。DLC 膜の場合、離型開始から 5 秒後に鋭いノイズが観測される。これは離型した際の反動によるものと思われる。イオンビームスパッタで成膜したカーボン膜の場合、離型力 26 N、離型時間 3.2 秒であるのに対し、PBII で成膜した DLC 膜の場合、それぞれ 38 N、5.1 秒であった。小さな力で短時間に離型できるという点では、カーボン膜の方が優れている。しかしながら、膜の表面状態を SEM 観察した結果、図 6-10 に示すように、カーボン膜の場合には小さな膜剥がれ領域が無数に発生していた。一方、DLC 膜にはそのような箇所は存在しなかった。すなわち、カーボン膜では密着性の低い炭素が表面から剥離することによって離型力を下げる効果があると推察された。一方、DLC 膜は、離型にやや大きな力を要するものの、膜の耐久性が良いと判断される。

今回の測定には K-PSK100 ガラスを用いたが、本装置を用いれば、ガラスや離型膜の種類、あるいはモールド形状を変えることによって、ガラスの成形性や離型性の定量的な評価が可能であると期待される。

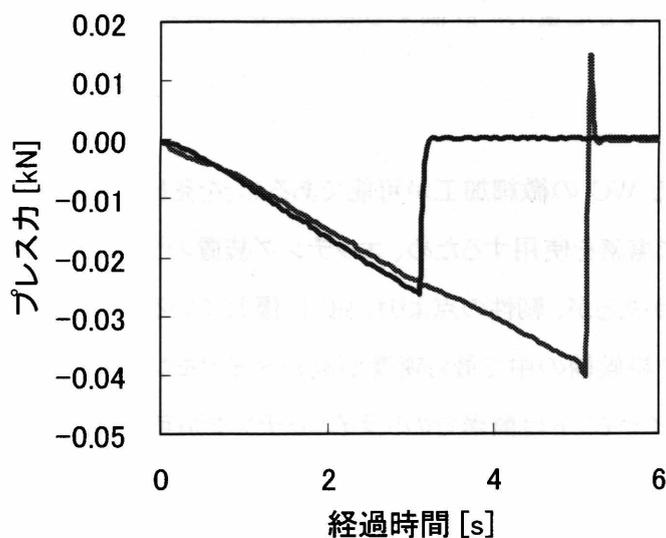


図 6-9 半球プローブに離型膜としてカーボンおよび DLC を成膜して、K-PSK100 からの離型力を測定した結果

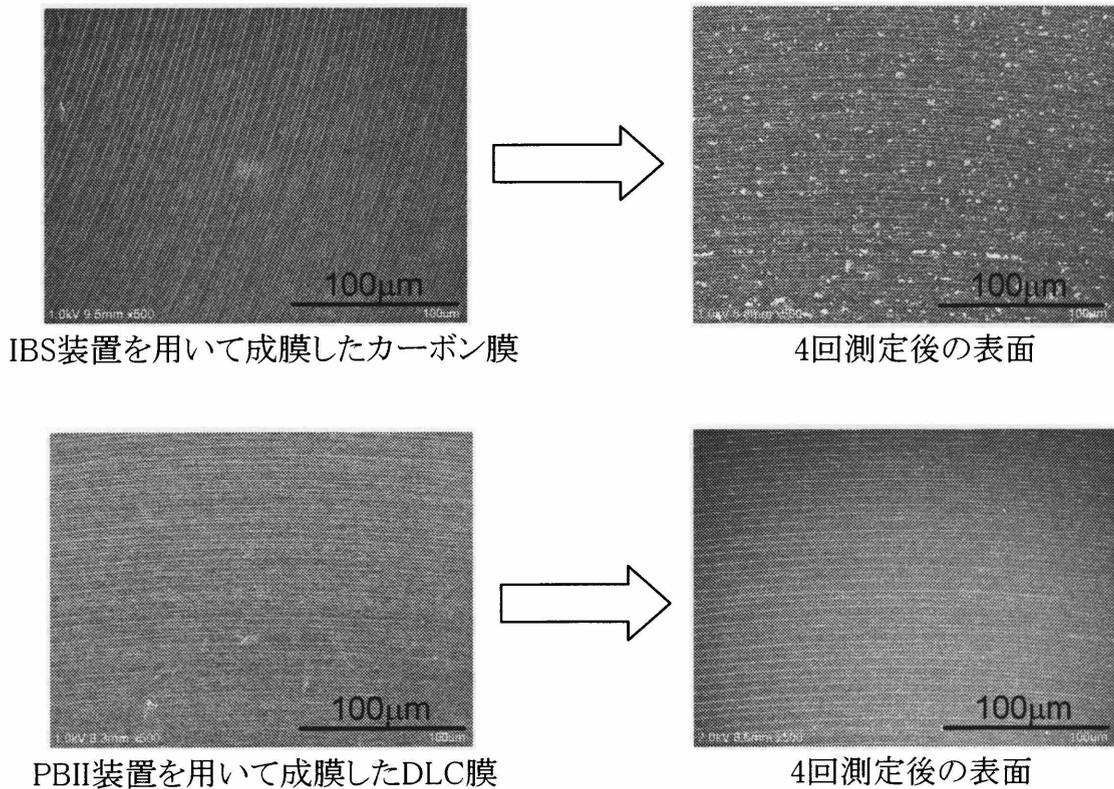


図 6-10 同一条件で 4 回の離型力測定を行った前後の半球プローブ先端の SEM 写真：上段はカーボン膜、下段は DLC 膜で、前者には膜剥がれの痕跡が見られる。

6-4 結言

第 6 章では、WC、ダイヤモンド、Pt の微細構造モールドを作製について検討した。また、ガラスとモールドとの離型特性を定量的に評価する測定装置の開発に取り組んだ。それぞれ以下の結論を得た。

1.ドライエッチングによる WC の微細加工が可能であることを見出し、周期構造モールドを試作した。エッチングガスに塩素を使用するため、エッチング装置のランニングやメンテナンスのコストが高いという問題点があるが、靱性の点よりも SiC に優れているため、今後、実用化が期待される。また、モールド材料候補の中で最も硬度が高いダイヤモンドへの微細加工、およびガラス成形を検討した。ダイヤモンドは酸素でのドライエッチングが可能であることがわかり、得られたモールドを用いて周期 500nm、構造高さ 200nm のガラス成形に成功した。さらに、収束イオンビームによって Pt 表面への微細周期構造の形成に取り組み、得られた構造をモールドとして、周期 500nm、構造高さ 490nm で、表面が滑らかなガラス構造体の成形に成功した。これらのモールド材については、今後、耐久性とコストとの相関を慎重に検討する必要がある。

2.ロードセルを用いて離型力の測定を行った。ガラスに押し込むプローブの先端形状を最適化し、カーボン膜とDLC膜とで離型特性にどのような差が現れるかを比較検討した結果、カーボン膜の場合は、炭素が表面からわずかずつ剥離することによって離型力を下げる効果があるが、繰り返し成形には向かない。一方、DLC膜は、離型にやや大きな力を要するものの、膜の耐久性が良いことが定量的に測定できた。本装置を用いれば、ガラスや離型膜の種類、モールド形状と離型性の定量的な評価が可能である。

第7章 結論

本論文は、光学および化学的、機械的特性に優れたガラス表面への微細周期構造形成のためのガラスインプリント法の開発と、光学素子の試作、評価に関する研究成果をまとめたものである。特に、ブルーレイディスクドライブ等の光ピックアップ光学系の分野で求められている安価で耐久性の高い波長板の試作を目指して、サブ波長周期構造により発生する構造的複屈折を発現する素子形状の理論設計、モールド材料の探索、高屈折率・低屈伏点・高透過率ガラスの開発、インプリント条件の最適化と素子評価に取り組んだ。得られた成果を以下に要約する。

第2章では位相差発現に必要な構造パラメーターを有効媒質理論法に基づく光学シミュレーションによって求めた。屈折率1.805(波長588nm)のガラスを想定した場合、広帯域1/4波長板(位相差 $\delta'=0.25$)として機能するためには、構造の周期300nm、空気に対するガラスの体積占有率0.7、構造体高さ1 μm が必要であることがわかった。

第3章では、ガラスの熱物性の測定によってインプリントに適した温度を決定した。貫入法、平行平板法、回転法でのガラスの粘度測定と、熱膨張測定で求まる屈伏点とを比較した結果、測定が容易な後者の10~30°C程度高い温度域が成形に適していることを確認できた。種々のモールド材料とその微細加工に関する調査を実施した結果、基礎的な研究にはグラッシーカーボン(GC)が最も好ましいと判断した。GC基板表面にドライエッチングにより溝幅の異なる周期構造を形成し、リン酸塩ガラス表面への周期構造のインプリントを行った。その結果、モールドの溝幅と成形体の構造高さの間には直線関係があることが確認され、周期500nm、構造高さ350nm、面積 $6\times 6\text{mm}^2$ のガラス成形体が作製できた。得られた成形体は、波長600nm付近で位相差 $\delta'=0.10$ を発現することを確認した。しかしながら、波長550nm付近に回折の影響と考えられるピークが発生し、更なる短周期化が必要であることが明らかになった。そこで、短周期化を目的として周期300nm、溝深さ900nm、面積 $3\times 3\text{mm}^2$ のGCモールドを作製し、ガラス成形を行った。その結果、構造高さ210nmの成形体を得ることに成功した。得られた成形体の波長400nm付近での位相差を測定したところ、 $\delta'=0.08$ であることが確認され、周期500nmの構造体で見られた回折ピークは存在しなかった。さらに大きな位相差を発現するためには構造高さの高い成形体を作製する必要があるが、GCモールドの機械的強度が低く、成形中に破損しやすいため、機械的強度に優れたモールド材料の探索が必要となった。

第4章では機械的強度に優れたSiCをモールドとして使うことを試みた。微細加工方法を詳細に検討した結果、WSiマスクを介した CHF_3 ガスでのドライエッチングによって、SiCの微細加工が

可能であることがわかり、更に、 CHF_3 に酸素を添加すると、微細構造の側壁の傾斜角度を制御できることがわかった。得られたモールドを用いてガラス成形を行った結果、モールドの傾斜角度が緩やかになると成形体の構造高さが増大した。しかしながら、モールド溝深さに対する成形体の構造高さ、すなわち充填率は63%に留まり、さらなる対策が必要であった。そこで、ゴム弾性モデルによる有限要素法を用いたガラス成形シミュレーションに取り組み、モールド表面の先端形状を放物線状にして、更に溝幅を広くすると成形体の構造高さが高くなることを見出した。ドライエッチング条件の最適化によってその様な形状をSiCモールド表面に形成することに成功し、ガラス成形を行った結果、先端形状が矩形に近いモールドの場合に比べて成型体の構造高さが40%増大し、結果として、周期500nmのモールドでの構造高さの最高値は540nmに達した。

第5章では、高屈折率で低屈伏点のガラスを独自に開発し、1次元周期構造の成形およびその光学特性評価を行った。高屈折率、低屈伏点に加え、近紫外域での高い透過率が期待された $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系において、 $17.5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50.0\text{GeO}_2\text{-}32.5\text{B}_2\text{O}_3$ が最も安定なガラスであることを見出した。得られたガラスの屈折率(n_d)は1.82、屈伏点(A_t) 468°C 、波長400nmでの内部透過率は85%であった。一方、第4章で得た知見をもとに、透過光の回折の影響が小さい周期300nm、溝深さ220nm、面積 $6\times 6\text{mm}^2$ のSiCモールドにおいて、側壁傾斜角度や表面の先端形状を最適化した。得られたモールドを用いて、新規に開発したガラスの上下面に各々構造高さ170nm、150nmの微細構造を全面転写することに成功した。得られた周期構造によって発生する位相差は、波長400nm付近で $\delta' = 0.23$ であり、目標とした1/4波長板の位相差 $\delta' = 0.25$ にほぼ近い値を達成した。また、波長400nmにおいて内部透過率は50%以上であった。

第6章では、今後のガラスインプリントの研究開発で重要になると思われる、モールド材料および離型特性に関する基盤研究成果についてまとめた。本研究で取り組んだガラスインプリント用モールドにはGCとSiCを用いたが、その他のモールド材料として、炭化タングステン(WC)、ダイヤモンドおよび白金(Pt)の微細加工も有望な候補である。WCとダイヤモンドはドライエッチングで、またPtは収束イオンビームによって加工できることを示した。今後、コストや耐久性(特に硬度と靱性)を考慮した更なる検討が必要である。一方、本研究ではモールド表面に形成する離型膜にはカーボンを用いたが、今後は、耐久性に優れた貴金属やダイヤモンドライクカーボン(DLC)などの検討が必要となる。その際に重要なのは、成形性、離型性に関する定量的な評価方法である。本研究では、インプリントおよび離型に必要な力の絶対値を測定するための装置を開発し、特に離型力測定において定量的なデータを得ることに成功した。本装置を用いることによって、今後、ガラス組成や離型膜の開発が加速できると期待される。

謝辞

本研究を行うに際し、終始懇切な御指導ならびに御鞭撻を賜りました神戸大学大学院工学研究科湯元昇教授に深甚なる感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、懇篤なる御指導を頂くとともに種々の御高配を賜りました北海道大学電子科学研究所西井準治教授、神戸大学大学院工学研究科藤井稔教授、水畑稔准教授に深謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、種々の御高配を賜りました神戸大学名誉教授出来成人先生に深謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

更に、著者が本研究を行うに際し、終始一貫して御指導、御鞭撻、御討論を賜りました独立行政法人産業技術総合研究所福味幸平博士、金高健二博士、笠晴也様に深謝の意を表します。

本研究を行うに際し、御指導、御鞭撻、御討論を賜りました大阪府立大学大学院工学研究科平井義彦教授、木元義久博士(現株式会社竹中製作所)、穂藤規人様ならびに平井研究室の皆様、五鈴精工硝子株式会社山下直人様、京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科角野・広平教授ならびに角野研究室の皆様、パナソニック株式会社山田和宏博士に深謝の意を表します。

本研究を行うに際し、有益なる御助言、御協力を賜りました大阪府立大学大学院工学研究科菊田久雄教授、裏升吾教授、愛媛大学大学院理工学研究科市川裕之准教授、(独)産業技術総合研究所北村直之博士、望月博孝博士、渡邊歴博士、山田逸成博士、大西陽子様、石田美子様、金田恭子様、大向啓正様、坂本太地様ならびに(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「光波制御材料・素子化技術プロジェクト」メンバーの皆様には深謝の意を表します。

本研究を行うに際し、終始御指導、御協力頂きましたユニカムノルタオプト株式会社桐木俊彦様、雨田光弘様、虫明信雄様、森伸芳様、波多野卓史様、長谷川研人様、大垣昭男様、ユニカムノルタプラネタリウム株式会社上田裕昭博士、ユニカムノルタテクノロジーセンター株式会社森川雅弘様に深謝の意を表します。

著者をこれまで支えてくれた妻・知子、長女・千優、長男・蒼天、両親(石田正隆・美智子、森正明・洋子)に深く感謝致します。

平成21年7月

森 登史晴

参考文献

- [1] 西井準治, “高機能光学素子の低コスト製造へのチャレンジ(ガラスインプリント法によるサブ波長周期構造の実現)”, *Synthesiology*, **1**(1), 24 (2008).
- [2] T. Yoshikawa, T. Konishi, M. Nakajima, H. Kikuta, H. Kawata, and Y. Hirai, “Fabrication of 1/4 wave plate by nanocasting lithography”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 23**, 2939 (2005).
- [3] B. Wang, C. Zhou, S. Wang, and J. Feng, “Polarizing beam splitter of a deep-etched fused-silica grating”, *Opt. Lett.*, **32**, 1299 (2007).
- [4] H. Kikuta, Y. Ohira, and K. Iwata, “Achromatic quarter-wave plates using the dispersion of form birefringence”, *Appl. Opt.*, **36**, 1566 (1997).
- [5] T. Isano, Y. Kaneda, N. Iwakami, K. Ishizuka, and N. Suzuki, “Fabrication of half-wave plates with subwavelength structures”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5294 (2004).
- [6] B. Päivänranta, N. Passilly, J. Pietarinen, P. Laakkonen, M. Kuittinen, and J. Tervo, “Low-cost fabrication of form-birefringent quarter-wave plates”, *Opt. Express.*, **16**, 16334 (2008).
- [7] 森川雅弘, 山田基弘, 今栄真紀子, 宮越博史, 増田修, 古田和三, “ポリマー製サブ波長構造の広帯域 1/4 波長板と光学機能の複合化技術”, 第9回光技術シンポジウム予稿集, 51 (2006).
- [8] S. J. Wilson and M. C. Hutley, “The optical properties of ‘moth eye’ antireflection surfaces”, *J. Mod. Opt.*, **29**, 993 (1982).
- [9] H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya, and H. Kikuta, “Fabrication of microcone array for antireflection structured surface using metal dotted pattern”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L747 (2001).
- [10] 田中康弘, “次世代情報家電製品に求められる光学素子”, 第9回光技術シンポジウム予稿集, 14 (2006).
- [11] 特開昭 47-11277
- [12] 山根正行ら編集, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店, p.630 (1999).
- [13] http://www.zeon.co.jp/business/enterprise/speplast/speplast1_7.html
- [14] R. O. Maschmeyer, C. A. Andrysyck, T. W. Geyer, H. E. Meissner, C. J. Parker, and L. M. Sanford, “Precision molded-glass optics”, *Appl. Opt.*, **22** 2410 (1983).
- [15] R. O. Maschmeyer, R. M. Hujar, L. L. Carpenter, B. W. Nicholson, and E. F. Vozennilek, “Optical performance of a diffraction-limited molded-glass biaspheric lens”, *Appl. Opt.*, **22**

- 2413 (1983).
- [16] 小川正毅ら編集, 薄膜作製応用ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス, p.340 (2003).
- [17] 特開 2000-185926, 特開 2001-30227, 特開 2002-201033,
特開 2003-073134, 特開 2002-348128
- [18] 特開平 5-294642, 特開平 8-133760, 特開 2003-048744, 特開 2006-44968
- [19] 特開 2000-203851, 特開平 10-203833
- [20] 特開平 6-305742
- [21] 特開平 9-315826
- [22] 特開平 9-52721
- [23] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- [24] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 4129(1996).
- [25] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. L. Guo, and L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**, 2897 (1997).
- [26] J. Haisma, M. Verheijen, and K. Heuvel, "Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 4124 (1996).
- [27] J. Wang, S. Schabiitsky, Z. Yu, W. Wu, and S. Y. Chou, "Fabrication of a new broadband waveguide polarizer with a double-layer 190nm period metal-gratings using nanoimprint lithography", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**, 2957 (1999).
- [28] P. Ruchhoeft, M. Colburmand, B. Choi, H. Nounu, S. Johnson, T. Bailey, S. Damle, M. Stewart, J. Ekerdt, J. C. Wolfe, and C. G. Wilson, "Patterning curved surface : Template generation by ion beam proximity lithography and relieftransfer by step and flash imprint lithography", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**, 2965 (1999).
- [29] Y. Hirai, Y. Kanemaki, K. Murata, and Y. Tanaka, "Novel mold fabrication for nano-imprint lithography to fabricate single-electron tunneling devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 7272 (1999).
- [30] NEDO : <http://www/nedo/go/jp/roadmap/>
- [31] M. Komuro, J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima, and S. Matsui, "Imprint characteristics by photo-induced solidification of liquid polymer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 7075 (2000).

- [32] 浅川鋼児ら編集, “ナノインプリント応用事例集”, (株)情報機構 (2007)
- [33] 櫻井正敏, 鎌田芳幸, 稗田泰之, “磁気量子ドットが配列した次々世代記録媒体パターンメディア”, 東芝レビュー, **57**(12), 52 (2002).
- [34] 谷口淳著, “はじめてのナノインプリント技”, (株)工業調査会フロンティア出版, p.112 (2005).
- [35] T. Bailey, B. J. Chooi, M. Colburn, M. Meissi, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Screenivasan, and C. G. Wilson, “Step and flash imprint lithography : Template surface treatment and defect analysis”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B18**, 3772 (2000).
- [36] T. Bailey, B. Smith, B. J. Chooi, M. Colburn, M. Meissi, S. V. Screenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Wilson, “Step and flash imprint lithography : Defect analysis”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B19**, 2806 (2001).
- [37] M. Colburn, A. Grot, B. J. Chooi, M. Amistoso, T. Bailey, S. V. Screenivasan, J. Ekerdt, and C. G. Wilson, “Patterning nonflat substrates with a low pressure, room temperature, imprint lithography process”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B19**, 2162 (2001).
- [38] Y. Hirai, K. Kanakugi, T. Yamaguchi, K. Yao, S. Kitagawa, and Y. Tanaka, “Fine pattern fabrication on glass surface by imprint lithography”, *Microelectronic Eng.*, **67-68**, 237 (2003).
- [39] M. Yasui, M. Takahashi, S. Kaneko, T. Tsuchida, Y. Hirabayashi, K. Sugimoto, J. Uegaki, and R. Maeda, “Micro Press Molding of Borosilicate Glass Using Plated Ni-W Molds”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6378 (2007).
- [40] 小野雄三ら(社), 応用物理学会 日本光学会 光学設計グループ監修, 回折光学素子入門, 株式会社オプトロニクス社, p.262 (2006).
- [41] I. Richer, P. C. Sun, F. Xu, and Y. Fainman, “Design considerations of form birefringent microstructures”, *Appl. Opt.*, **34** 2421 (1995).
- [42] 菊田久雄, “サブ波長構造素子の最近の展開”, オプトロニクス, Vol.6, 127 (2008).
- [43] H. Kikuta, H. Toyoda, and W. Yu, “Optical elements with subwavelength structured surfaces”, *Opt. Rev.*, **10**, 63 (2003).
- [44] D. C. Flanders, “Submicrometer periodicity gratings as artificial anisotropic dielectrics”, *Appl. Phys. Lett.*, **42**(6), 392 (1983).
- [45] G. Nordin, and P. Deguzman, “Broadband form birefringent quarter-wave plate for the mid-infrared wavelength region”, *Opt. Express*, **5**, 163 (1999).
- [46] M. Imae, H. Miyakoshi, O. Masuda, K. Furuta, “Optimum Design of Wide-band Quarter Wave

- Plates (QWPs) Utilizing Form Birefringence”, Konica Minolta Technology Report, **3**, 62 (2006).
- [47] D. H. Reguin and G. M. Morris, “Analysis of antireflection-structured surfaces with continuous one-dimensional surface profiles”, *Appl. Opt.*, **32**, 2582 (1993).
- [48] H. Kikuta, H. Yoshida, and K. Iwata, “Ability and Limitation of Effective Medium Theory for Subwavelength Gratings”, *Opt. Rev.*, **2**, 92 (1995).
- [49] M. Mooney, “A Theory of Large Elastic Deformation”, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
- [50] R. S. Rivlin, “Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. VI. Further Results in the Theory of Torsion, Shear and Flexure”, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser., A* **242**, 173 (1949).
- [51] Y. Hirai, M. Fujiwara, T. Okuno, T. Tanaka, M. Endo, S. Irie, K. Nakagawa, and M. Sasago, “Study of the resist deformation in nanoimprint lithography”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 19**, 2811 (2001).
- [52] 田幸敏治ら編集, 光測定ハンドブック, 朝倉書店, p.294 (1997).
- [53] E. P. Raynes, “The optical properties of supertwisted liquid crystal layers”, *Mol. Cryst. Liq. Lett.*, **3**, 69 (1987).
- [54] M. G. Moharam, A. Pommet, and E. B. Grann, “Stable implementation of the rigorous coupled wave analysis for surface-relief gratings : enhanced transmittance matrix approach”, *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 1077 (1995).
- [55] <http://konicaminolta.jp/>
- [56] M. Yasui, Y. Sugiyama, M. Takahashi, S. Kaneko, J. Uegaki, Y. Hirabayashi, K. Sugimoto, and R. Maeda “Fabrication of Glassy Carbon Molds Using Hydrogen Silsequioxane Patterned by Electron Beam Lithography as O₂ Dry Etching Mask”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 5167 (2008).
- [57] 村越洋, “ガラス光学素子の精密成形技術”, *オプトロニクス*, **12**, 67 (2003).
- [58] 村越洋, 鎌野利尚, “精密ガラス素子成形装置”, *光技術コンタクト*, **40(467)**, 13 (2002).
- [59] 白石裕, 長崎誠三, 山城道康, “貫入法、平行板変形-回転法の組合せによる広域粘度計の開発”, *日本金属学会誌*, 第60巻, 第2号, p.184 (1996).
- [60] Maria. Chromcikova, Peter. Dej, “Structural relaxation of NBS711 glass-reliability of the regression of relaxation model”, *J. Ceramics-Silikaty.*, **50** (3), 125 (2006).
- [61] N. S. Badassrow, D. B. Dingwell, and M. C. Wilding, “Rhyolite magma degassing an experimental study of melt vesiculation”, *Bull. Volca.* **57**, 587 (1996).

- [62] 中尾正史, “ナノインプリンティング技術”, 電気情報通信学会論文誌, Vol. J85-C, No. 9, 793 (2002)
- [63] Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa, and Y. Yoshida, “Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography”, J. Vac. Sci. Technol., **B 22**, 3288 (2004).
- [64] P. Becker, “Thermal and optical properties of glasses of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ”, Cryst. Res. Technol., **38**, 74 (2003).
- [65] J. A. Duffy and M. D. Ingram, Optical properties of glass. Edited by D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl, Am. Ceram. Soc., Westerville, 159 (1991).
- [66] K. Nassau, and D. L. Chadwick, “Glass formation in the system $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}$ ”. J. Am. Ceram. Soc., **65**, 197 (1982).
- [67] D. Ehrt, “Structure, properties and applications of borate glass”, J. Glass Sci. Tech., **41**, 182 (2000).

研究業績リスト

本研究関連の業績

学術論文

[査読学術論文]

1. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Surface-relief gratings with high spatial frequency fabricated using direct glass imprinting process", *Optics Letters*, Vol. 33, No. 5, pp.428-430 (2008年3月).
2. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Glass imprinting process for fabrication of sub-wavelength periodic structures", *Japanese Journal Applied Physics*, Vol. 47, No. 6, pp.4746-4750 (2008年6月).
3. T. Mori, Y. Kimoto, H. Kasa, K. Kintaka, N. Hotou, J. Nishii, and Y. Hirai, "Mold Design and Fabrication for Surface Relief Gratings by Glass Nanoimprint", *Japanese Journal Applied Physics*, Vol. 48, 06FH20 (2009年6月).
4. T. Mori, N. Yamashita, H. Kasa, K. Fukumi, K. Kintaka, and J. Nishii, "Periodic sub-wavelength structures with large phase retardation fabricated by glass nanoimprint", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (2009年5月投稿).

[国際会議 Proceedings]

1. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of sub-wavelength periodic structures upon high-refractive-index glasses by precision glass molding", : Proc. 13th Microoptics Conference (MOC'07), B2, pp.36-37 (2007年10月・査読有).
2. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of Sub-Wavelength Periodic Structures upon High-Refractive-Index Glasses by Precision Glass Molding", : Proc. SPIE Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV, Vol. 6800, pp.68000M-1-68000M-9 (2007

年 12 月・査読無).

3. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of Sub-Wavelength Periodic Structures on High-Refractive-Index Glasses by Direct Glass Imprinting Process", : Proc. 6th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication (ODF'08), 11S3-10, pp.525-526 (2008 年 6 月・査読有).
4. K. Kimoto, M. Shibata, T. Mori, H. Kasa, J. Nishii, and Y. Hirai, "Press Time in Glass Nanoimprint", : Proc. The 7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2008), 14B1-5-10, pp.48-49 (2008 年 10 月・査読有).
5. K. Kimoto, T. Mori, H. Kasa, T.Tanabe, J. Nishii, and Y. Hirai, "Mold design toward high-aspect-ratio glass nanoimprint", : Proc. 2008 International Micoroprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2008), 29D-9-141, pp.432-433 (2008 年 10 月・査読有).

参考論文

1. N. Kobayashi, T. Mori, T. Suetsugu, N. Wada, J. Nishi, T. Wakasugi, and K. Kadono, "Fabrication of glasses with low softening temperatures for mold-proceeding by ion-exchange", Journal of the Ceramic Society of Japan, 116[8], pp.4746-4750 (2008 年 8 月).
2. 山田和宏, 森 登史晴, 笠 晴也, 西井準治, “ガラスインプリント法による微細構造形成技術”, 精密工学会誌, Vol.74, No.8, pp.785-788 (2008 年 8 月).

学会発表経歴

[国際会議発表]

1. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of sub-wavelength periodic structures upon high-refractive-index glasses by precision glass molding", : Proc. 13th Microoptics Conference (MOC'07), B2, pp.36-37 (Sunport Takamatsu, Kagawa, Japan, October 28-31, 2007). (口頭発表)

2. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of Sub-Wavelength Periodic Structures upon High-Refractive-Index Glasses by Precision Glass Molding", : Proc. SPIE Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV, Vol. 6800, pp.68000M-1-68000M-9 (Australian National University, Canberra, Australian, December 4-7, 2007). (口頭発表)
3. T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of Sub-Wavelength Periodic Structures on High-Refractive-Index Glasses by Direct Glass Imprinting Process", : Proc. 6th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication (ODF'08), 11S3-10, pp.525-526 (Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan, , June 9-11, 2008). (口頭発表)
4. K. Kimoto, M. Shibata, T. Mori, H. Kasa, J. Nishii, and Y. Hirai, "Press Time in Glass Nanoimprint", : Proc. The 7th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2008), 14B1-5-10, pp.48-49 (Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, October 13-15, 2008). (ポスター発表)
5. K. Kimoto, T. Mori, H. Kasa, T.Tanabe, J. Nishii, and Y. Hirai, "Mold design toward high-aspect-ratio glass nanoimprint", : Proc. 2008 International Micoroprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2008), 29D-9-141, pp.432-433 (JAL Resort Sea Hawk Hotel Fukuoka, Fukuoka, Japan, October 27-30, 2008). (ポスター発表)

[国内学会・研究会発表]

1. 森 登史晴, 波多野 卓史, 笠 晴也, 金高 健二, 西井 準治, “モールド法による高屈折率ガラスへのサブ波長周期構造作製”, 平成 19 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会, 応用物理学会, 27a-K-6(2007 年 3 月, 青山学院大学). (口頭発表)
2. 笠 晴也, 金高 健二, 西井 準治, 森 登史晴, 波多野 卓史, “モールド法によるサブ波長周期構造形成に適したガラス材料”, 平成 19 年春季第 54 回応用物理学関

- 係連合講演会， 応用物理学会， 29a-K-7(2007年3月， 青山学院大学). (口頭発表)
3. 森 登史晴，“ガラスモールド法による次世代光波制御素子の作製”，平成19年秋季第68回応用物理学関係連合講演会(依頼講演)， 応用物理学会， 5p-R-8(2007年9月， 北海道工業大学). (口頭発表)
 4. 笠 晴也， 金高 健二， 西井 準治， 森 登史晴， 長谷川 研人， 波多野 卓史，“ガラスモールド法によるサブ波長周期構造の形成”，平成19年秋季第68回応用物理学関係連合講演会， 応用物理学会， 6a-R-8(2007年9月， 北海道工業大学). (ポスター発表)
 5. 森 登史晴，“ガラスインプリント法によるサブ波長光学素子の作製”， The 18th Meeting on Glasses for Photonics 2008(招待講演)， 日本セラミックス協会ガラス部会フォトニクス分科会， 講演予稿集 pp.9-10(2008年1月， 東京工業大学). (口頭発表)
 6. 森 登史晴， 波多野 卓史， 笠 晴也， 金高 健二， 西井 準治，“SiC モールドを用いた1次元サブ波長構造のガラスインプリント”，平成20年春季第55回応用物理学関係連合講演会， 応用物理学会， 28a-ZB-12(2008年3月， 日本大学舟橋キャンパス). (口頭発表)
 7. 笠 晴也， 西井 準治， 森 登史晴， 波多野 卓史， 木元 慶久， 平井 義彦，“ガラスモールド法によるサブ波長周期構造の形成”，2008年精密工学会秋季大会， 精密工学会， B09(2008年9月， 東北大学). (口頭発表)

その他

1. 森 登史晴， 西井 準治， 寺本 博信，“光の位相差を制御できる微細構造をガラスモールド法で形成(世界初)”， NEDO プレス発表説明(2007年4月， NEDO 日比谷オフィス). (口頭発表)
2. 森 登史晴，“ガラスインプリント法によるサブ波長周期構造作製”，コニカミノルタオプト・オリンパス技術交流会(依頼講演)， (2007年12月， オリンパス八王子事業所). (口頭発表)

業績リスト

3. 長谷川 研人, 森 登史晴, 波多野 卓史:“ガラスモールド法による位相制御可能な微細構造の形成”, Konica Minolta technology report , Vol. 5, pp.95-98(2008年1月).
4. T. Mori, "Fabrication of Sub-wavelength Periodic Structures on High Refractive Index Glasses by Glass Imprinting", Japan-Korea Joint Workshop (依頼講演), (2008年6月 大阪府立大学). (口頭発表)
5. N. Kobayashi, T. Wakasugi, K. Kadono, T. Mori, T. Suetsugu, and J. Nishi, "Fabrication of glasses with low softening temperatures for mold-proceeding by ion-exchange", : Proc. 4th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses, pp.21(Shiga, Japan, November 4-7, 2007). (ポスター発表)

特許

本研究に関する特許出願 3 件 (期間:2006年8月~2009年6月)

受賞

13th Microoptics Conference(MOC'07)国際学会 Best Paper Award

T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka, and J. Nishii, "Fabrication of sub-wavelength periodic structures upon high-refractive-index glasses by precision glass molding", : Proc. 13th Microoptics Conference (MOC'07), B2, pp.36-37 (Takamatsu, Japan, October 28-31, 2007).