

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04698

研究課題名(和文) ゾル-ゲル法を導入した低温インプリント加工による赤外素子の作製と評価

研究課題名(英文) Fabrication and evaluation of infrared element by low-temperature imprint processing with sol-gel method

研究代表者

山田 逸成 (Yamada, Itsunari)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：40586210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000 円

研究成果の概要(和文)：サブ波長周期構造の形成において、ドライエッチングのプロセスが不可欠なため、高価な装置が必要であり、プロセスの簡易化や低コスト化が課題として残っていた。

本研究では、簡易なプロセスとして注目されているインプリント加工に注目し、ゾル-ゲル法とシリコン樹脂をモールド材料としたインプリント法を併用することにより、赤外域で透過するジルコニアのサブ波長周期構造(格子周期400nm, 格子高さ100nm)を形成することができた。この格子表面にAl格子を形成し、赤外用ワイヤグリッド偏光子の作製を行った。結果として、2.5～7.8 μmの波長域で20dBを超える消光比が得られた。

研究成果の概要(英文)：An infrared wire-grid polarizer consisting of an Al grating and a sol-gel-derived zirconia grating film was fabricated by imprinting using a silicone mold, a sol-gel method, and Al shadow coating processes. The Al grating with a pitch of 400 nm and a thickness of around 100 nm was successfully obtained on the zirconia grating film. The fabricated polarizer exhibited a polarization function with a TM transmittance greater than that of the Si substrate in the 4.2 ~ 5.3 μm wavelength range, because the zirconia film acted as an antireflection film, and an extinction ratio of more than 20 dB in the 2.5 ~ 7.8 μm wavelength range. The experiment verified that imprinting onto a sol is very effective for the low-cost fabrication of infrared polarizers.

研究分野：光デバイス

キーワード：ゾル-ゲル法 インプリント法 ワイヤグリッド偏光子

1. 研究開始当初の背景

放射温度計測や防災・防犯のセキュリティシステム、そして夜間のドライビングをより安全にしてくれるナイトビジョンシステムなど、赤外線技術は幅広く利用されている。今後も日常の快適性や安全性、省エネルギー対策を背景に赤外線技術の要求は益々高まっていくと考えられる。人体を正確に検知するためには、黒体放射の式に基づき、人間などの体温付近で使用可能な赤外線センサが用いられており、この波長域で優れた透過特性を持つ赤外透過材料、および微細構造で構成する赤外デバイスが求められている。樹脂材料や石英は可視域～近赤外域で透過性に富んでいるが、波長 $2\mu\text{m}$ 以上の赤外域では吸収帯を有するため、窓材料として使用することが困難である。それゆえ、Ge や Si のような半導体材料や、 BaF_2 などのフッ化物、そして硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe) などが良好な赤外透過特性を示すことから、基板材料として赤外デバイスの作製に用いられるが、その一方で材料によって製造コストや耐候性、加工性に問題があり、デバイスとして高価になってしまいうことが問題であった。加えて、赤外用ワイヤグリッド偏光子のような微細周期構造 (サブ波長周期構造) を有する光学デバイスを作製するには高価な装置や高度な技術が必要とされる。パターン作製のための露光においては、電子線描画や、レーザ描画、そしてステッパーなどを含む装置が用いられている。これらの装置はスループット (時間当たりの処理能力) が低く、装置コストが非常に高いため、低コストに大量生産することは困難である。半導体露光装置は量産性に優れているが、電子線描画装置と同様に、装置自体が非常に高価であるためコスト回収に時間がかかる可能性がある。また、露光後の加工においても、ドライエッチング装置を用いて加工するため、加工装置が非常に高価で、維持管理が必要であることや、真空装置が必要があることなどが問題として残っている。

2. 研究の目的

これらの課題を解決する方法として、より簡易かつ低コストでサブ波長周期構造を形成する方法であるインプリント加工法が数多く実践されており、樹脂やガラス材料への加工技術が確立されつつある。しかしながら、樹脂は実用上、化学的安定性や耐熱性に欠けていること、そしてガラスは加工時に高温下 (酸化ガラスは 400°C 以上、赤外で透明なカルコゲナイドガラスは 250°C 以上) で 1MPa 以上で加圧する環境が必要があり、モールドの作製にドライエッチング加工を要するため、容易性・低コスト化に欠けることが問題として残っていた。

そこで本研究は、サブ波長周期構造を形成するためのインプリント加工に酸化物合成法であるゾル-ゲル法を導入した。ゾル-ゲル

法は溶液のゲル化に基づいて材料をつくる方法であり、溶液から出発するため、均質な酸化物セラミックスが得られるほか、成型品の作製も可能である。最大の特徴は、材料の低温合成が可能なことである。工程数の低減化・赤外素子の低コスト化を目的として二光束干渉露光法とインプリント法、そして溶液から酸化物を生成するゾル-ゲル法 (金属アルコキシドのアルコール溶液を出発原料として酸化物を形成する手法) を併用して、微細周期構造 (サブ波長周期構造) を形成し、Al を成膜して赤外用ワイヤグリッド偏光子の作製を行った。この手法の大きな特徴は、高価な装置を必要とするドライエッチングプロセスや、成形装置を必要しないことである。

シリコン樹脂 [本研究においては、ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane : PDMS)] は、化学的に安定で無毒であり、常温～ 150°C 程度の加熱によるプロセスにより安価で容易に微細構造を転写できるといった特徴をもつことから様々な分野で関心が集まっている材料である。本研究では、シリコン樹脂へのインプリント、およびそのシリコン樹脂をモールドとしたゾル-ゲル法を組み合わせた作製プロセスにより、サブ波長周期構造をもつ赤外用ワイヤグリッド偏光子を安価かつ簡易に作製し、その偏光特性を評価した。

3. 研究の方法

偏光子に求められる一般的な特性として、
高い消光比 (透過する偏光と遮光される偏光との比が大きいこと)

高い透過率

広い波長域

コンパクトさ

高い耐久性

が挙げられる。全ての項目に対して満たす赤外用偏光子は存在しないが、～の項目に対し、バランス良く特徴を持ち合わせている図1に示すようなワイヤグリッド偏光子が赤外域で多用される。金属格子に垂直の偏光 (TM 偏光) は透過し、平行の偏光 (TE 偏光) は吸収・反射し、遮光される。

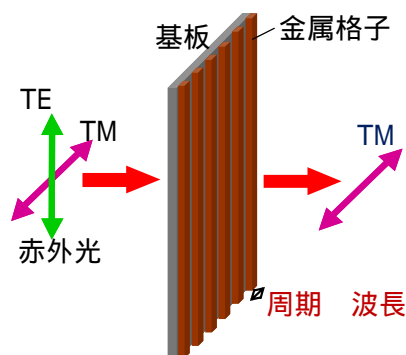


図1 ワイヤグリッド偏光子

高い偏光特性をもつワイヤグリッド偏光子を得るためには、使用波長よりも十分に短い周期をもつ金属格子構造を形成することが必要である。このような微細周期構造をインプリント加工によって形成する場合、モールドの作製が重要となる。本研究では、二光束干渉露光で得られるフォトレジストモールドをマスターモールドとして、シリコン樹脂にサブ波長周期構造を転写した。

図2に作製プロセスを示す。ジルコニアのインプリント加工に必要なモールドには、耐熱性及び離型性に優れたシリコン樹脂を用いた。Si基板表面にレジストを塗布し、二光束干渉露光により周期400nmの格子構造を形成した。得られたレジストパターンをシリコン樹脂に転写・離型してモールドを作製した。アルコール溶媒のジルコニア分散液をSi基板に滴下し、シリコン樹脂モールドを乗せた(a)。インプリントした試料を恒温槽内で150°Cで加熱し(b)、焼成後シリコン樹脂モールドを離型した(c)。最後に形成したジルコニアの構造にAlを斜め蒸着した(d)。図2に作製したレジストパターン(a)と転写したシリコン樹脂の光硬化樹脂への転写構造(b)の走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 画像を示す。シリコン樹脂は直接SEMで観察することが困難なため、高い転写性をもつ光硬化樹脂(東洋合成工業株式会社: PAK-I)に転写した構造を観察している。

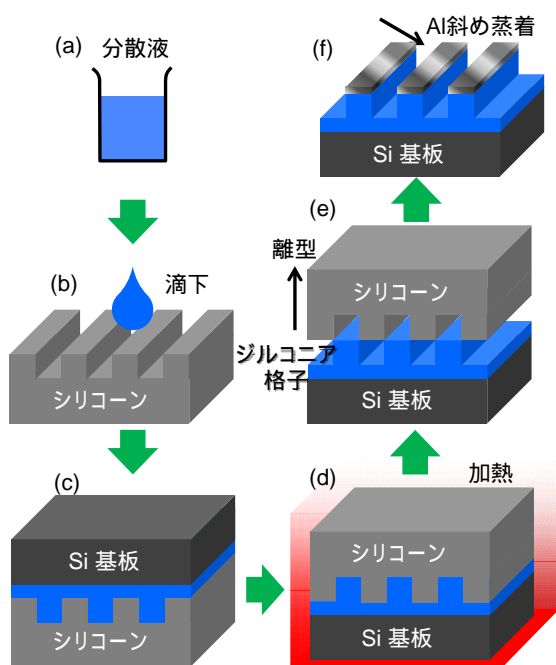


図2 作製プロセス

4. 研究成果

4.1 作製結果

図3は作製した試料の電子顕微鏡 (SEM) 像である。レジストパターンとして、周期400nm、格子高さ160nmの格子構造を形成することができた(図3(a))。レジストパターン

からシリコン樹脂に構造を転写した結果、均一に構造を転写でき、周期400nm、高さ130nmのシリコン樹脂モールドを作製できた(図3(b))。

また、ジルコニアのインプリント加工を行った結果、周期400nm、高さ100nm程度の格子構造を形成することができた。さらに、形成したジルコニアの構造にAlを斜め方向に約100nm蒸着した結果、Alの格子構造を形成することができた(図3(c,d))。

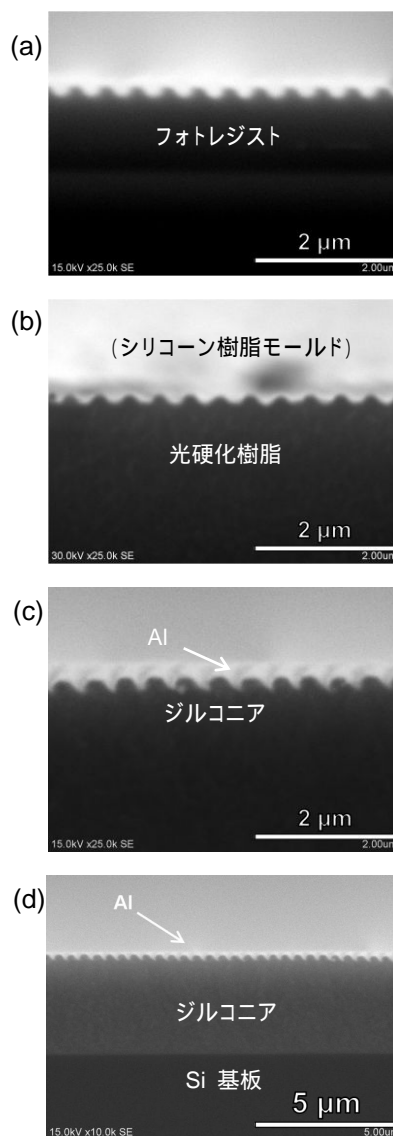


図3 作製した (a)レジストパターン、(b)シリコン樹脂モールドの光硬化樹脂転写形状、(c)、(d)ジルコニア格子にAl蒸着した断面SEM像(矢印の方向はAlの蒸着方向を示している)

4.2 光学評価

作製したワイヤグリッド偏光子の偏光特性の測定にはFT-IRを用いた。偏光透過率および消光比の測定結果を図4と図5に示す。TM偏光およびTE偏光の透過スペクトルを測定し、その測定値から消光比を計算した。TE偏光は波長2.5μm以上で1%未満であり、

赤外域の広い波長域において優れた偏光特性をもつことが分かった。波長 $5\mu\text{m}$ 付近で TM 偏光透過率は 60%を超え、消光比は $2.5\mu\text{m}\sim 7.8\mu\text{m}$ の波長域において 20dB (TE:TM= 1:100)を超えており、実用レベルの偏光特性をもっている。ワイヤグリッド偏光子が透過する偏光である TM 偏光の透過スペクトルは、ジルコニアの格子構造下にある層での薄膜干渉に起因するピークが複数見られ、Si 基板より高い透過率が確認された。

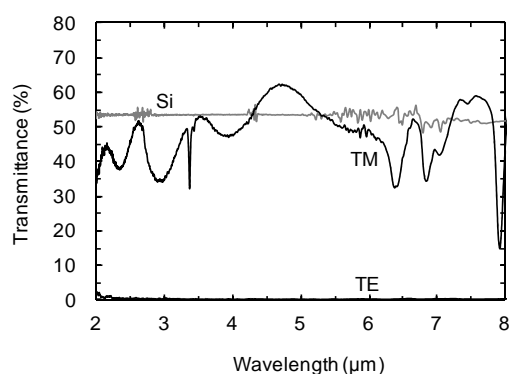


図4 作製した試料の偏光透過スペクトル

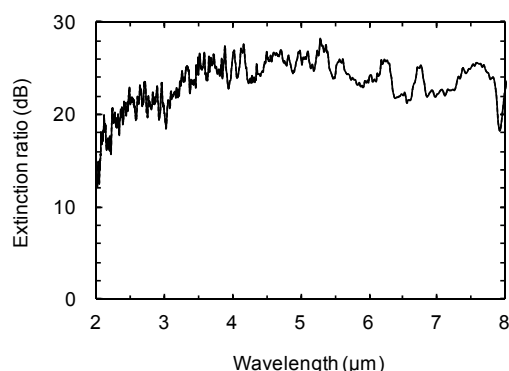


図5 作製した試料の消光比

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. *I. Yamada, H. Torii, and Y. Ishihara, "Infrared properties of sol-gel derived zirconia film", *Optical Engineering*, vol. 56, no. 7, 077104-1~5 (2017).
2. *I. Yamada and Y. Ikeda, "Sol-gel zirconia diffraction grating using a soft imprinting process," *Applied Optics*, vol. 56, Issue 17, pp. 5054-5059 (2017).
3. *I. Yamada, Y. Ishihara, and T. Akiyama, "Retardation of sol-gel titanium oxide with imprinted grating structure", *Optical Engineering*, vol. 56, no. 1, 017108-1~5 (2017).
4. *I. Yamada and Y. Ishihara, "Fabrication of infrared wire-grid polarizer by sol-gel method and soft imprint lithography", *Applied Physics Express*, vol. 9, no. 5,

052202-1~4 (2016).

5. *I. Yamada, T. Ishihara, and J. Yanagisawa, "Reflective waveplate with subwavelength grating structure", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 9, 092203-1~4 (2015).

〔学会発表〕(計12件)

1. Y. Ikeda, T. Higuchi and *I. Yamada, "Fabrication of Silicone Grating by Two-Beam Interference Method and Imprint Lithography", the 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017); 8P-7-58 (Jeju, Korea, November 6~9, 2017).
2. *I. Yamada and Y. Ishihara, "Infrared wire-grid polarizer with sol-gel antireflection films on both sides", Photonics Prague 2017; Proc. SPIE, vol. 10603, 106030U-1~7 (Prague, Czech Republic, August 28~30, 2017).
3. *I. Yamada and Y. Ishihara, "Infrared wire-grid polarizer with sol-gel zirconia grating", SPIE Integrated Photonics: Materials, Devices, and Applications IV, 102490P Microtechnologies 2017, vol. 10249, 102490P-1~7 (Barcelona, Spain, May 8~10, 2017).
4. *I. Yamada, "Incident angle dependence of WSi wire-grid polarizer", 13th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices, P6 (Beijing, China, September 18-22, 2016).
5. *I. Yamada, "Fabrication and evaluation of reflective wave plate with subwavelength grating structure", SPIE Photonics Europe 2016, 9888-24 (Brussels, Belgium, April 3~7, 2016).
6. R. Yoshida, *I. Yamada, J. Yanagisawa, K. Takano, M. Hangyo, M. Saito, and W. Watanabe, "THz wire-grid polarizers with Al gratings", The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2015, 27P-49 (Busan, Korea, August 24~28, 2015).
7. 池田優祐, *山田逸成, "ゾル-ゲル法を導入した赤外用ワイヤグリッド偏光子の作製と評価", 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2017, 2aP1 (2017年10月, 筑波大学東京キャンパス文京校舎).
8. 池田優祐, *山田逸成, "ゾル-ゲル法とインプリント法による回折格子の作製", 第76回応用物理学会学術講演会 16a-P1-1 (2017年9月, 福岡国際会議場).
9. 池田優祐, 石原吉朗, *山田逸成, "ゾル-ゲル法を導入した赤外用ワイヤグリッド偏光子の作製と評価", 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2016, 1pP5 (2016年10月, 筑波大学東京キャンパス文京校舎).
10. 池田優祐, 石原吉朗, *山田逸成, "ゾル-ゲル法とインプリント法による赤外用ワイヤグ

リッド偏光子の作製", 第 75 回応用物理学
会学術講演会 7a-PA3-15 (2016 年 9 月, 朱
鷺メッセ).

11. *山田逸成, 吉田 黎, "シリコンのアルカリ
エッチングを利用した赤外用ワイヤグリッド
偏光子の作製", 第 63 回応用物理学関係
連合講演会 22a-P2-9 (2016 年 3 月, 東京工
業大学).
12. 姫野峻, 柳沢淳一, *山田逸成, "陽極酸化
を用いた反射型偏光波長フィルタの作製と
入射角依存性評価", 日本光学会年次学
術講演会 Optics & Photonics Japan 2015,
P16 (2015 年 10 月, 筑波大学東京キャンパ
ス文京校舎).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山田 逸成 (YAMADA, Itsunari)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号: 4 0 5 8 6 2 1 0