## 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 30年 4月 5日現在

機関番号: 84415 研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2013~2014 課題番号: 25620198

研究課題名(和文)新奇構造を持つ多色マイクロレンズアレイのナノ顔料分散型ポリマーコロイドによる実現

研究課題名(英文)Full Color Microlens Array Fabrication Based on Polymer Electrodeposition with Unique Polymer Colloid

#### 研究代表者

櫻井 芳昭 (SAKURAI, YOSHIAKI)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・その他

研究者番号:50359387

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):ガラス基板上に導電性高分子であるPEDOT:PSSにレジストを塗布し、マスクを通じ、露光を行った。次に、このパターニング基板をポリマーコロイド溶液と赤色顔料分散液から調製した電着液に浸漬し電圧を印加した。電圧印加により、パターニングを施した部分にのみ赤色顔料分散ポリマーが柱状に堆積した。次に、基板を加熱することで、堆積した柱状のポリマーをレンズ状に形成し、赤色マイクロレンズアレイを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文): Fabrication methods of full color micro lens arrays have ever been developed. We intend to propose a novel fabrication method, of which process is composed of polymer electrodeposition.

The image exposure to the resist film on the conventional glass covered PEDOT:PSS film was carried out using UV light through a photomask. Polymer particles at the UV irradiated resist film was deposited by electrodeposition in a solution consisting of anoxic polymer colloidal liquid and red pigment dispersion. And then, the heating of the film was carried out to give the red lens array. We were succeeded to obtained the red color micro lens array on the conventional glass covered PEDOT: PSS film for the first time.

研究分野: 有機電子・光デバイス

キーワード: マイクロレンズアレイ 導電性高分子 PEDOT: PSS ポリマーコロイド 電着

#### 1.研究開始当初の背景

撮像素子では、イメージセンサの窒化珪素膜上に、カラーフィルタとマイクロレンズが積層されており、イメージセンサへの到達光量を大きくするためには、窒化珪素膜上の積開口部を施したレジスト薄膜(基板:Siウエハ)をナノ顔料分散ポリマーコロイド水溶に漬け、電着法によりポリマー層をレジスト膜厚よりも厚く堆積させ、ポリマーの軟化温度まで加熱を行った。その結果、堆積ポリマーが表面熱力学的に最も安定な形状であるレンズ構造を自発的に形成し、FMAを形成できることを見出した [Y. Sakurai, J. Mater. Chem., 18, 1862-1864 (2003);特願2011-283111]。

## 2.研究の目的

ナノ顔料分散ポリマーコロイドが撮像素子作製用の新規材料形態、ポリマー電着法が新規作製方法となり、従来のカラーフィルタやマイクロレンズに使われてきた材料および作製方法を一新させ、光感度に優れた新規撮像素子を創製する。

#### 3.研究の方法

基材として、イメージセンサを利用する前に、ガラス基板を用いて本研究を実施した結果について述べる。

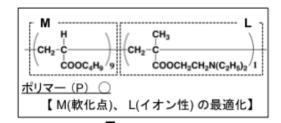


図 1 ナノ顔料分散ポリマーコロイドの調製方法

(ナノ顔料分散ポリマーコロイド)

(1)ガラス基板への塗布型透明導電膜の作 製

ガラス基板への有機導電性材料の塗布について、光吸収と抵抗値の相関により塗布膜厚の解明を行った。

(2)低電界電着を可能とするナノ顔料分散 ポリマーコロイド液の調製(図1)

ポリマーコロイドについて、撮像素子の電 極配線を壊さず、熱安定性に優れ、化学構造 的にも安定な材料を創製するために、ポリマ - (P)を中心に検討を行った。とくに、メ タクリル酸 2-ジエチルアミノエチルの割合 (L値)を解明することで、中性付近でのポ リマー電着が可能となるが、従来の調査を踏 まえて、ポリマー全体の 10%から検討を始め た。赤、緑、および青3色のナノ顔料につい て、顔料の色純度、粒子径とポリマーコロイ ドとの相溶性の相関を解明するために、粒子 径 10nm の顔料を用いた。電気化学測定によ るナノ顔料分散ポリマーコロイドの中性付 近での電気泳動効率を評価し、ポリマー(P) とナノ顔料がともにガラス膜上の高分子導 電膜に析出する条件(低電界での電着電位、 電着時間)を解明した。析出膜の光透過性、 色純度を評価することで、ナノ顔料のサイズ と分散性を明らかにした。さらに、膜厚計や AFM 観察によって、薄膜作製時の成膜性や平 滑さを評価した。

## (3)イメージセンサの窒化珪素膜上に作製 した透明導電膜への FMA の作製

フォトレジストから、開口部(50 µm 角パターン)を作製したガラス上の塗布型透明導電膜において、ナノ顔料分散ポリマーコロイドから生成するポリマー(P)と赤色ナノ顔料が、析出する条件(低電界での電着電位、電着時間)を解明した。

#### 4. 研究成果

ガラス基板上の有機導電性膜にレジストを塗布し、マスクを通じ、露光を行った。次に、このパターニング板をポリマーコロイド溶液と赤色顔料分散液から調製した電着液に浸漬し電圧を印加した。電圧印加により、パターニングを施した部分にのみ顔料分散ポリマーが柱状に堆積した。次に、基板を加熱することで、堆積した柱状のポリマーをレンズ状に形成し、マイクロレンズアレイを得ることに成功した(図2)。

# 電着ポリマー / (円柱状に堆積)



## 加熱処理

# ポリマーの軟化によ り凸レンズ状に変形

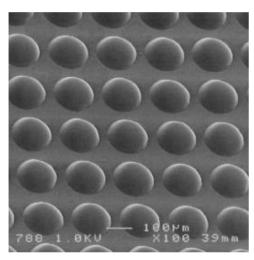


図2 得られたマイクロレンズアレイ

本研究を通じて、開発した電着法用いたマイクロレンズの作製方法は、マイクロレンズのみならず、マイクロ構造体に拡張することに成功した。

さらに、基板の表面状態が親水性、撥水性、 いずれの性質を示す場合においても、水系電 着液を用いて電着法によりマイクロ構造体 を基板上に直接的に製造することができる。

各レンズ間距離がゼロとなるFMA を作製するために、ナノ顔料分散ポリマーコロイドを形成するポリマーの軟化点を調査することで、電着順序を検討した。なお、得られたFMA の透明性、色再現性、耐光性および耐熱性の検討、ならびに表面形状観察および反射結像撮影によるFMA の光学素子としての評価を実施した。

また、作製した FMA のレンズ形状と撮影画像の詳細な分析を通じて実際のイメージセンサへの FMA の作製を行う。とくに、イメージセンサへの光集光効率を検討することで、撮像素子としての撮像(光)感度を評価する。なお、実際のイメージセンサに作製した FMAを用いた撮像結果を図3に示す。

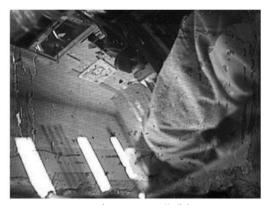


図3 イメージセンサに作製した FMA を用いた撮像結果

## (今後の予定)

これまでのオンチップの微細な集光用レンズから、結像用の比較的大き目のマイクロレンズへ作製・評価を進める。

## 5 . 主な発表論文等

[学会発表](計6件)

発表標題:ポリマー電着法による p 型シリコンウエハへのカラーマイクロレンズアレイの作製

学会等名:日本化学会第95春季年会

発表日:2015年3月27日 発表場所:日本大学(千葉県)

発表者:田中剛、佐藤和郎、畠山冴子、村

上修一、榎本博行、櫻井芳昭

発表標題:顔料分散ポリマーコロイドによるフルカラーマイクロレンズアレイのシリコン基板への作製

学会等名: 第62回応用物理学会春季学術

講演会

発表日: 2015 年 3 月 13 日 発表場所: 東海大学(神奈川県)

発表者:<u>櫻井芳昭</u>、田中剛、<u>佐藤和郎</u>、村上修一、榎本博行、畠山冴子、田中恒久、

松永崇、山村昌大

発表標題:顔料分散ポリマーコロイドを用いた電着法によるフルカラーマイクロレンズアレイの作製

学会等名:第63回高分子学会年次大会

発表日:2014年5月28日

発表場所:名古屋国際会議場(愛知県) 発表者:<u>櫻井芳昭、佐藤和郎</u>、田中剛、村 上修一、井上陽太郎、山村昌大、榎本博行、 畠山冴子

発表標題:ポリマー電着法によるシリコン 基板上カラーマイクロレンズアレイの作製 学会等名:日本化学会第94春季年会 発表日: 2014年3月28日

発表場所:名古屋大学(愛知県)

発表者:畠山冴子、田中剛、山村昌大、<u>佐</u> 藤和郎、村上修一、田中恒久、松永崇、榎

本博行、<u>櫻井芳昭</u>

発表標題:顔料分散ポリマーコロイドからのフルカラーマイクロレンズアレイの作製 会等名:第61回応用物理学会春季学術講

演会

発表日: 2014年3月18日

発表場所:青山学院大学(神奈川県) 発表者:<u>櫻井芳昭、佐藤和郎</u>、田中剛、山村昌大、畠山冴子、井上陽太郎、村上修一、 榎本博行

発表標題: Full Color Microlens Array Fabrication Based on Polymer Electrodeposition

学会等名:6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials 発表日:2013年9月3日

発表場所: National Tsing Hua University (Hsinchu, Taiwan)

発表者:田中剛、<u>櫻井芳昭、佐藤和郎</u>、村上修一、井上陽太郎、畠山冴子、榎本博行、山村昌大

## [知的財産権等](計1件)

発明の名称:マイクロ構造体およびその製造方法

学会等名:6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials 出願番号:特願 2015-71582(P2015-71582) 出願日:平成 27 年 3 月 31 日(2015.3.31) 出願人:地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所、山陽色素株式会社、八二一化成株式会社

発明者:<u>櫻井芳昭</u>、村上修一、<u>佐藤和郎</u>、田中 剛、松本正明、鉛 朋子、橋野宏樹、森田正直、高曲賢治、黒田公一、神門 登

## 6. 研究組織

## (1)研究代表者

櫻井 芳昭 ( SAKURAI, Yoshiaki ) (地独)大阪府立産業技術総合研究所・繊維・高分子科・科長 研究者番号:50359387

**听九百亩亏** . 5035936

## (2)研究分担者

佐藤 和郎 (SATOH, Kazuo) (地独)大阪府立産業技術総合研究所・制 御・電子材料科・主任研究員 研究者番号:30315163

## (3)連携研究者 なし