

# サブ波長構造を有する高硬度高耐熱金型加工技術の研究

新潟県工業技術総合研究所 宮口孝司

## 1. はじめに

自動車の自動運転やヘッドアップディスプレイ、バイオ分析チップなどでは、マイクロレンズアレイや蛍光測定用光学素子などが必要とされている。これら光学素子の表面には反射防止のための多層膜を形成することが多いが、真空成膜装置による高精度なバッチ処理が必要となり、コスト高になる。工程を省略した簡易的な単層コーティングでは数%の反射率低減が限界となり、感度やコントラストの低下が避けられない。

一方、光学素子の表面に光の波長以下の周期で凹凸を形成すると、広い波長に渡り大幅な反射率の低下を実現できることが知られている(サブ波長構造)。これまで平面の金型にサブ波長構造を形成しロールツールロールでフィルム状のサブ波長光学素子を製造することができるようになってきているが、レンズなど立体的な形状にサブ波長構造を形成することができれば、前述の用途に対して、幅広い利用が可能になる。

## 2. 目的

本研究では、光学ガラスなどの成形も可能になる高耐熱金型の製造プロセスを開発する。金型材質は超硬合金とする。レンズなどの反転した形状

を研削などの既存加工技術を用いて加工し、加工面にタングステン(W)をスパッタリングによって成膜する。

Wは350HVと硬く、融点も3380°Cと非常に高いが、フルオロカーボンやSF<sub>6</sub>などのラジカルやイオンなどによって容易にエッチングされる。図1は、開発の最終目標となるプロセス概略図を金型断面で示している。本研究では光学面として平面を対象とし、UV硬化樹脂を用いてサブ波長構造を転写する。

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究で開発する方法では、超硬合金などの表面にWを成膜し、金属凝集マスクを形成することで、容易にサブ波長構造を形成することができる。成形された光学部品表面に2次的なコーティングを行う必要がなくなることから、生産性を高められ、工業的な価値は高いと考えられる。

実用化には、自由曲面上の成膜・凝集過程の最適化や金型が汚染した場合のクリーニング方法の確立、金型寿命の見極めなどの課題があるが、いずれの課題も解決可能であると考えている。



①超硬合金を研削で加工



②タングステンを成膜



③光学面以外にレジストマスク形成



④酸化膜および金属などを成膜



⑤レジストマスクを除去



⑥加熱して金属を微粒化



⑦微粒子をマスクにしてエッチング



⑧微粒子マスクを除去

図1 最終的な加工プロセス

#### 4. 研究内容の詳細

##### 4-1 光学シミュレーションによるサブ波長構造の検討

##### 4-1-1 シミュレーションの方法

目標とするナノ突起の形状を検討するために、RSoft Design Group 社の DiffractMod を使用し、RCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis)法によってサブ波長構造の回折効率を計算した。ここでの回折効率は反射率に相当する。

図 2 に光学シミュレーションに用いた突起形状の概観とパラメータを示す。突起の基本形状は円錐台で、平板に接している。突起と平板の屈折率は 1.5 とし、真空の屈折率は 1 とした。

ここで、上面径  $D_2=200\text{nm}$ 、高さ  $H=625\text{nm}$  を規定値として、周期  $P$  を 3 水準(400nm、500nm、600nm)で、底面径  $D_1$  を 200nm~693nm の範囲で変化させた。なお、 $P$  の各値における  $D_1$  の最大値は円錐台が平板を埋め尽くす最小の径とした。

計算は、図示した円錐台の配置を単位胞とする周期的境界条件で行った。また、光は突起の無限上方から底面が接する平面に垂直に入射し、そこから反射する光の入射光に対する強度比を回折効率として可視波長域( $\lambda=400\sim 800\text{nm}$ )に渡って求めた。

##### 4-1-2 シミュレーション結果

図 3 にシミュレーションの結果を示す。 $D_1$  が大きくなると、全体的に回折効率は低下することが分かる。また、 $P$  が大きくなるにつれて、特定の波長( $\lambda_{\text{lim}}$ )より低波長側では、回折効率が比較的高い領域が残ることが分かる。 $P=500\text{nm}$  と  $600\text{nm}$  に

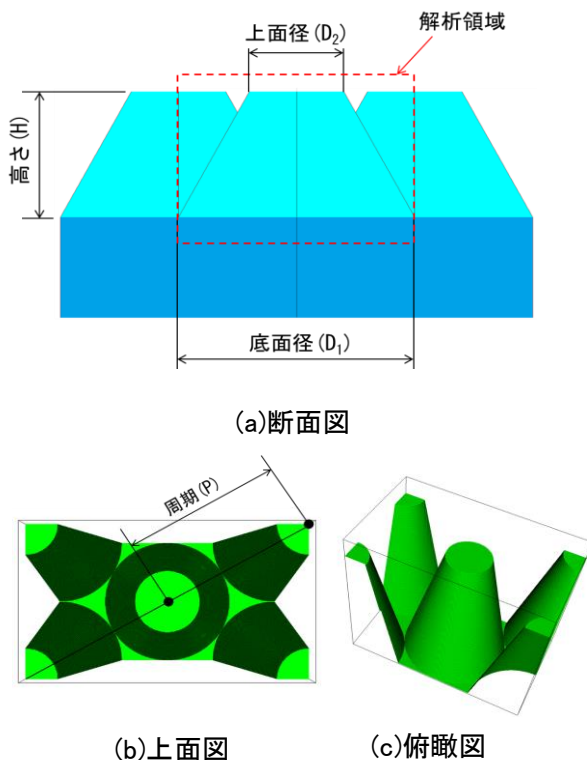
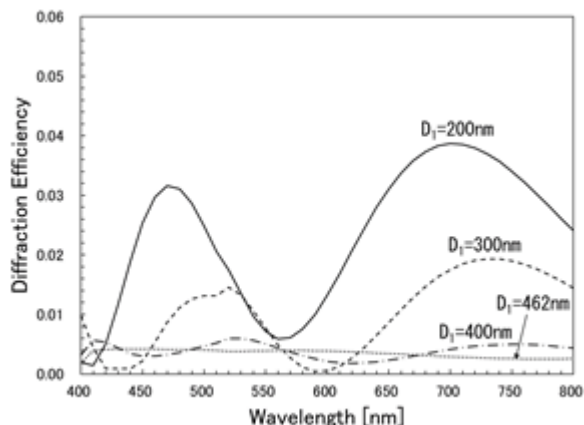


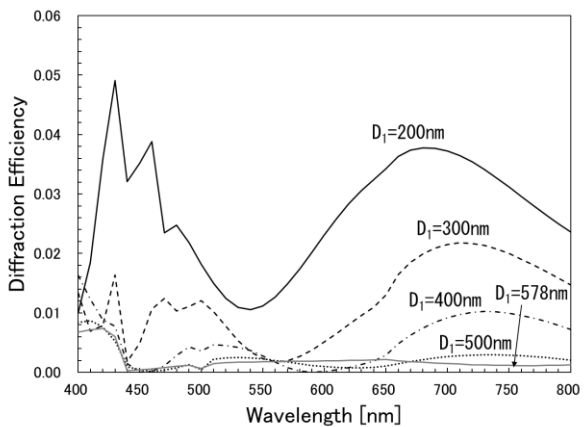
図 2 シミュレーションに用いた形状とパラメータ

おいては、それぞれ  $\lambda_{\text{lim}}=440\text{nm}$  および  $520\text{nm}$  であった。一方で、 $P=400\text{nm}$  では  $\lambda_{\text{lim}}$  は認められない。

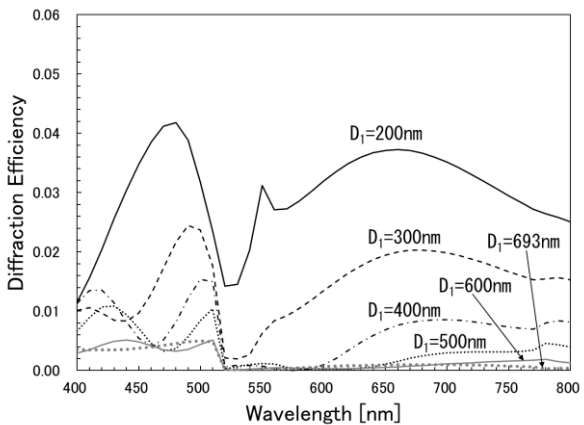
また、 $D_1$  が大きくなると回折効率のピークは長波長側にシフトする。このピークは円錐台の上面と底面が接する平面で反射する光が干渉することによって引き起こされると考えられる。このとき等価屈折率と2つの面の距離の積の 2 倍に相当する光学的距離が波長の整数倍の場合に強め合い、 $D_1$  が大きくなるに従って等価屈折率が大きくなるため、干渉する波長が長波長側にずれるものと考えられる。



(a) $P=400\text{nm}$



(b) $P=500\text{nm}$



(c) $P=600\text{nm}$

図 3 回折効率のシミュレーション結果

#### 4-2 超硬合金の耐熱性の検証

金属を凝集させる際にWを成膜した超硬合金を高温にさらすことになる。その際、超硬合金の変質が起こらない温度範囲を把握する必要がある。そこで超硬合金を大気中で 600℃及び 900℃で加熱して変化を調べた。

図4 に加熱後の超硬合金を示す。900℃では、酸化によって超硬合金の側面が緑色に変色し、厚さも増加した。600℃では、外観上の変化は認められなかった。この結果から、金属凝集を600℃以下で行えば基板に影響を与えないことが分かった。

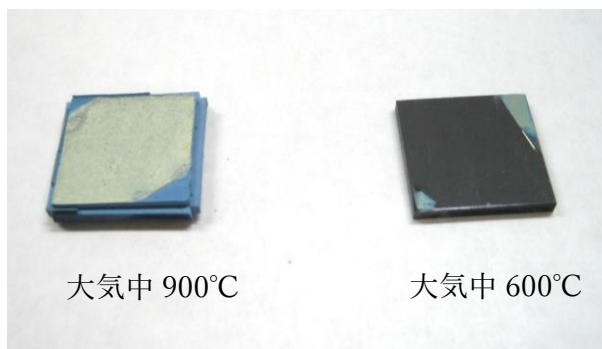


図4 加熱後の超硬合金

#### 4-3 金属薄膜の凝集による微細化

##### 4-3-1 実験方法

マグネトロンスパッタリング装置(芝浦メカトロニクス CFS-4EP-LL)によって成膜した。ターゲット金属の直径はφ76mmである。基板には、厚さ0.525mmのSiウエハを□15mmに切断したものを用い、アセトンとコットンワイプで表面の汚れを拭き取った。成膜時、逆スパッタ時及び成膜時のAr流量は25sccm、圧力は約0.6Paであった。基板の固定にはポリイミドテープを用いた。基板は電力100Wで10秒間、逆スパッタを行ってから250WでSiO<sub>2</sub> 100nmの下地を形成した。金属薄膜は上記の下地を形成した基板上に成膜し、所定の膜厚になるように検量線から成膜時間を調整した。

成膜時の電力は250Wであった。金属薄膜はAgとNiであり、膜厚は30、50、70nmとした。

試料は大気中と真空中で加熱を行い、冷却後、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。大気中加熱はマッフル炉で目標温度まで30分で加熱し5分保持したのち炉冷した。試料は合成石英の底が平らなルツボに入れ合成石英製のふたをした。目標温度は、600℃とした(ただし、Agの膜厚50nmのみ500℃及び600℃)。

真空中加熱は熱インプリント装置で目標温度までフルパワーで加熱したのち、直ちに上下のアンビル部を圧縮空気で冷却した。目標温度は600℃、昇温時間は約10分とした、圧力は5~10Paであった。

##### 4-3-2 実験結果

図5に加熱したAg薄膜(50nm)のSEM画像を示す。下段は球状化の均一性を確認するため、俯瞰的に観察したものである。

大気中では500℃及び600℃のいずれの温度でも球状になる。500℃では比較的大きさの揃った直径300nm程度の粒子に直径100nm以下の粒子が混在する。大気中600℃も同様の傾向が認められるが、100nm以下の粒子の割合は小さい。粒子は観察した数十μmの範囲に渡って均一に分布している。目視では、表面はつやのない灰色の膜でおおわれているように見える。

真空中では、球状化したものは一部で、大部分はアメーバ状に凝集し、なおかつ異なる2箇所まで凝集の度合に差異が生じている。この理由は以下のように考えられる。真空中ではAg表面の酸化が大気中に比べ進まないことから、表面エネルギーが大気中とは異なるうえ、下地のSiO<sub>2</sub>とAgの接触角も大気中とは異なることが予想される。また、真空中での加熱時間は大気中に比べて短く、定温処理も行わなかったことから、本研究の加熱条件が、凝集はするが球状化に必要な時間に対して不足していたと考えられる。加えて、基板内に温度むらが生じていたと考えられる。なお、図示し

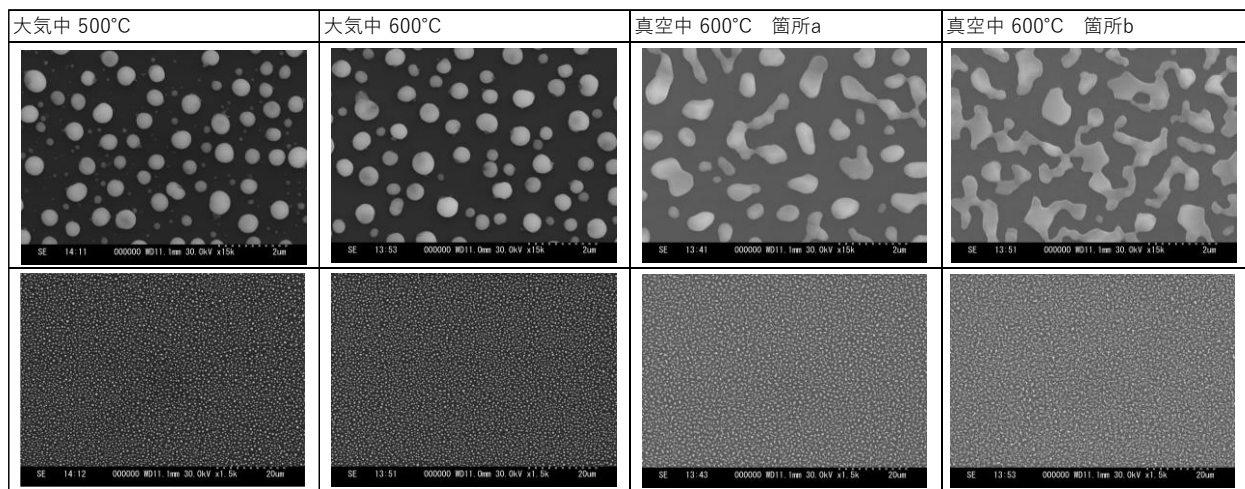


図5 加熱したAg薄膜(50nm)のSEM画像

ないが、膜厚 30nm では 100nm 以下の粒子割合が高く、70nm では凝集しなかった。

図示しないが、Ni はいずれの条件でも凝集はせず結晶粒の成長のみが認められた。また条件によっては 100nm 以下の孔が生じた。

#### 4-4 金属凝集マスクによる W のエッチング

##### 4-4-1 Si 基板上の W のエッチング

W のエッチング条件を見出すため、Si 基板 (t525 $\mu$ m、 $\square$ 20mm) に Cr 100nm、W 1 $\mu$ m、SiO<sub>2</sub> 100nm、Ag 50nm を成膜後、大気中 600 $^{\circ}$ C で熱処理を行った。

続いて、試験片をフルオロカーボンによってエッチングした。電子線描画装置によるリフトオフなどによるパターニングも併用し、条件を検討した結果、テーパ角が片側約 20 $^{\circ}$  の円錐台形状を形成する条件を見出した。図 6 にエッチングした W 表面の SEM 画像を示す。同図では Si 基板を割断して断面を撮影している。

エッチングマスクとした Ag や SiO<sub>2</sub> などはエッチングによって消失し、マスクが消失した後も継続してエッチングが行われたため、W のみが突起として残存している。

図から、突起は数百 nm 程度の大きさを持つことから、サブ波長構造が形成されていることが分かる。

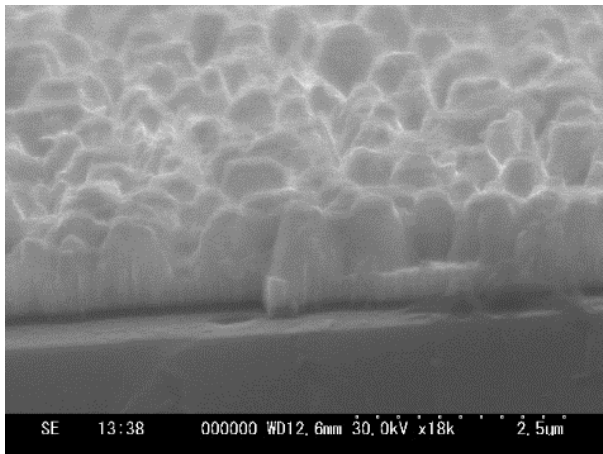


図 6 エッチングした W の SEM 画像

##### 4-4-2 超硬合金上の W のエッチング

次に、超硬合金上の W のエッチングが可能であるか実験を行った。

厚さ 3 mm、 $\square$ 20 mm の超硬合金を表面粗さ Rz20nm 以下に研磨し、アセトンで清拭した。4-3 と同条件で逆スパッタ(100W、10s)後、W 1 $\mu$ m、SiO<sub>2</sub> 100nm、Ag 50nm を 250W で連続成膜後、大気中で 600 $^{\circ}$ C で 5 分間熱処理し凝集金属マスクを形成した。

その後 4-4-1 と同条件でエッチングを行い、正常にエッチングされることを確認した。

##### 4-4-3 転写実験

型にフッ素系の単分子離型剤を塗布し、UV硬化性樹脂を、4-4-1 で作製した Si 基板の型に滴下・静置して広げた後、マスクアライナの高压水銀ランプによる紫外線で硬化させ、型形状を転写した。

図 7 に転写した樹脂の SEM 画像を示す。型の凸形状が転写されているのが分かる。ただ、型の円錐底部が隣接する円錐と接触しない部分があるため、平面が残存している。

光学シミュレーションの結果から、反射率を低減させるためには平面部を減少させる必要があり、今後平面を減少させる条件について更なる検討が必要である。

これら一連の実験から、超硬合金を基板とし、表面を耐熱性の高い W として、サブ波長構造金型が作製できることが示された。

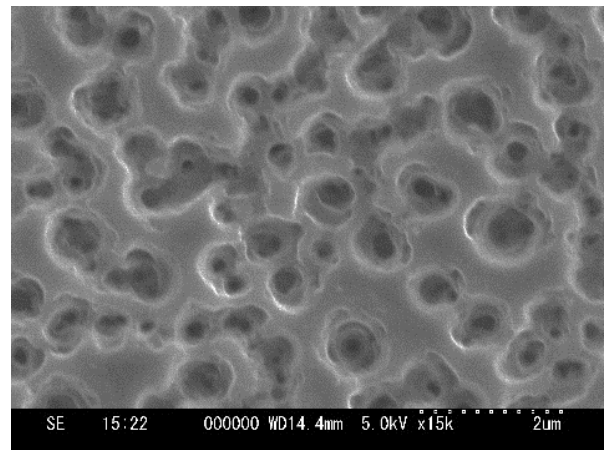


図 7 サブ波長金型から転写した UV 硬化樹脂表面の SEM 画像

#### 5. まとめ(結言)

(1) サブ波長構造体の光学シミュレーション結果から、円錐台の高さ及び上面径を固定した場合、底面径が大きくなるほど反射率は低下することが分かった。

(2) 超硬合金の耐熱性を調べるために熱処理を行い、大気中であっても 600 $^{\circ}$ C 以下では超硬合金は変質しないことが分かった。

(3) SiO<sub>2</sub> 膜上の厚さ 50nm 以下の Ag 薄膜は、大気中 500 $^{\circ}$ C ~ 600 $^{\circ}$ C で球状に凝集する。

(4) 凝集した Ag をエッチングマスクとして W のサブ波長構造を形成することができた。

(5) サブ波長構造金型を UV 硬化樹脂の型として転写実験を行い形状が概ね転写されることを確認した。

(6) 一連の実験で、超硬合金を基板とし、表面を耐熱性の高い W として、サブ波長構造金型が作製可能であることを示した。

#### 6. 参考文献等

- 1) 特許 第 531714 号