

塗布型酸化亜鉛を用いた多次元  
ナノ周期構造体創製に関する研究

荒木 慎司

2017年3月

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

# 目次

略語一覧 .....	1
<b>第 1 章 序論</b>	
1.1 種々の半導体デバイスとその特長.....	3
1.2 ナノ周期構造体が発現する特異な性質.....	4
1.2.1 フォトニック結晶によるライトマネジメント.....	5
1.2.2 フォノニック結晶によるフォノンエンジニアリング .....	6
1.3 非真空プロセスをベースとした微細加工技術 .....	7
1.3.1 二次元構造体作製に向けたナノインプリントリソグラフィ技術.....	8
1.3.2 三次元構造体作製に向けたレーザープロセス技術.....	10
1.4 本研究で着目する従来プロセスの問題点.....	12
1.5 研究目的.....	12
1.6 本論文の構成.....	13
参考文献 .....	15
<b>第 2 章 ゲルナノインプリントプロセスによる           二次元フォトニック結晶の作製</b>	
2.1 はじめに.....	19
2.2 非真空プロセスのための塗布型材料の特徴 .....	19
2.3 二次元フォトニック結晶の作製および構造評価.....	20
2.3.1 ポリジメチルシロキサンモールドの作製 .....	20
2.3.2 ゲルナノインプリントによる二次元ナノ周期構造体の作製.....	22
2.3.3 酸化亜鉛薄膜の光学バンドギャップの推定.....	24
2.3.4 二次元フォトニック結晶の構造サイズおよび収縮率の評価.....	25
2.4 シミュレーションによる二次元フォトニック結晶の設計と評価.....	27
2.4.1 フォトニックバンドギャップの屈折率依存性.....	28
2.4.2 フォトニックバンドギャップのナノ構造体形状依存性 .....	30
2.5 まとめ.....	32
参考文献 .....	33
<b>第 3 章 Proximity field nanopatterning プロセス           による三次元ナノ周期構造体の形成</b>	
3.1 はじめに.....	35
3.2 Proximity field nanopatterning プロセスの原理および.....	36
有効深さの推定 .....	36
3.3 Proximity field nanopatterning ナノパターニングシステムの.....	38
構築.....	38

3.3.1	レーザー照射システムの構築.....	38
3.3.2	光学シミュレーションによる位相シフトマスクの設計 .....	40
3.4	三次元周期構造の作製およびプロセス条件の検討.....	42
3.4.1	ポジ型レジストに対する三次元周期構造の形成.....	42
3.4.2	厚膜用ポジ型レジストに対する三次元周期構造の形成 .....	45
3.4.3	ネガ型の感光性材料に対する三次元周期構造の形成 .....	47
3.4.4	レーザーの拡大率および強度の影響 .....	48
3.4.5	露光後ベーク条件の構造体への影響 .....	51
3.5	まとめ.....	53
	参考文献 .....	54
<b>第 4 章 塗布型材料を用いた酸化亜鉛三次元ナノ周期構造体の作製</b>		
4.1	はじめに.....	57
4.2	感光性樹脂の三次元周期構造体に対する高密度充填手法の提案.....	58
4.3	塗布型酸化亜鉛充填による三次元ナノ周期構造体の作製 .....	59
4.3.1	三次元ナノ周期構造体への塗布型酸化亜鉛充填プロセスの提案 .....	59
4.3.2	非真空プロセスによる塗布型酸化亜鉛の高密度充填 .....	61
4.4	酸化亜鉛三次元ナノ周期構造体の構造評価 .....	64
4.4.1	酸化亜鉛三次元反転構造の作製.....	64
4.4.2	エネルギー分散型 X 線分析による構造体構成元素の解析 .....	66
4.4.3	構造サイズ評価による収縮率の算出と理論計算との比較 .....	70
4.5	酸化亜鉛の三次元ナノ周期構造体の特性評価 .....	74
4.5.1	紫外可視分光測定による光学特性評価 .....	74
4.5.2	温度波熱分析による熱拡散率の評価 .....	75
4.6	まとめ.....	77
	参考文献 .....	78
<b>第 5 章 結論</b>		
5.1	本研究の総論 .....	81
5.2	今後の課題・展望.....	83
	参考文献 .....	86
	付録 .....	87
付録 A	BandSOLVE によるフォトニックバンド構造の解析 .....	87
付録 B	電気光学効果による屈折率変化に要する印加電圧の算出.....	88
	参考文献 .....	88
	研究業績目録.....	89
	謝辞 .....	91

## 略語一覧

略語	名称 (英語)
ALD	原子層堆積 (Atomic layer deposition)
CBD	化学溶液析出 (Chemical bath deposition)
CVD	化学気相成長 (Chemical vapor deposition)
EB	電子線 (Electron beam)
EDX	エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry)
EO	電気光学 (Electro-optic)
DTA	示差熱分析 (Differential thermal analysis)
FA	ファクトリーオートメーション (Factory automation)
FWHM	半値全幅 (Full width at half maximum)
HSQ	水素シルセスキオキサン (Hydrogen silsesquioxane)
IoE	全てのインターネット (Internet of Everything)
IoT	モノのインターネット (Internet of Things)
ITRS	国際半導体ロードマップ (International technology roadmap for semiconductors)
LBL	レイヤー・バイ・レイヤー (Layer by layer)
MFP	平均自由行程 (Mean Free Path)
MEMS	微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems)
MOD	金属有機化合物分解 (Metal organic decomposition)
ND	中性濃度 (Neutral Density)
NIL	ナノインプリントリソグラフィ (Nanoimprint lithography)
PDMS	ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane)
PEB	露光後ベーク (Post exposure bake)
PhC	フォトニック結晶 (Photonic crystal)
PMMA	ポリメチルメタクリレート樹脂 (Poly methyl methacrylate)
PnC	フォノニック結晶 (Phononic crystal)
PnP	プロキシミティフィールドナノパターニング (Proximity field nanopatterning)
PSM	位相シフトマスク (Phase shift mask)
RCWA	厳密結合波解析 (Rigorous coupled wave analysis)

RIE	反応性イオンエッチング (Reactive ion etching)
RT	室温 (Room temperature)
SAM	自己組織化単分子 (Self-assembled monolayer)
SAMIM	溶媒援用マイクロ成形 (Solvent-assisted micromolding)
SEM	走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy)
TFT	薄膜トランジスタ (Thin film transistor)
TG	熱重量測定 (Thermogravimetry)
TMAH	水酸化テトラメチルアンモニウム (Tetramethylammonium)
TWA	温度波熱分析 (Thermal wave analysis)
UPW	超純水 (Ultrapure water)
UV-NIL	紫外線 NIL (Ultraviolet nanoimprint lithography)
XRD	X 線回折 (X-ray diffraction)

# 第 1 章 序論

## 1.1 種々の半導体デバイスとその特長

近年，スマートフォンやタブレット型端末などの情報機器に留まらず，モノのインターネット(internet of things, IoT)をキーワードとして家電製品・自動車・家などに通信機能を付与することで，インターネット接続を介した相互通信により自動認識，自動制御，および遠隔計測などが実現されつつある．IoT 技術は我々の暮らしに近いところでの活躍で生活を豊かにするばかりでなく，各産業に対しても高い貢献度が期待される．例えば，第一次産業に対してはビニールハウスや家畜の管理をはじめとする農業・畜産業への適用[1,2]，第二次産業に対してはファクトリーオートメーション(factory automation, FA)などの製造業への適用[3]が例として挙げられる．このように，IoT をさらに発展させた概念として人・プロセス・データまで含めた全てのインターネット(internet of everything, IoE)も提唱されており[4]，その世界市場は図 1.1 に示すように年平均で 16.9%のペースで成長し，その総数は 2020 年には 1.7 兆ドル規模に達すると予測されている[5]．これらの実現にはこれまでの半導体デバイス(メモリやセンサなど)の発展が大きく寄与しており，今後の市場拡大に向けてもソフトウェア・ハードウェア双方の技術革新が求められる．特に，IoT/IoE でつながるモノの数は図 1.2 に示すように急速な増加が見られ，2020 年には 500 億に上ると試算されており[6]，ハードウェア側においてはそれぞれのシチュエーションに応じたデバイスの開発・革新が求められている．

従来までの半導体デバイスは，主にドーピング技術を用いた精密な価電子制御によりデバイスとして用いられており[7]，電子が有する電気や磁気の性質を利用することで電子デバイスの発展が遂げられた．中でも，我々の身の回りにある様々な機器の多くは電子デバイスにより駆動しており，演算・記憶用途においてこれまでの情報機器の著しい成長を牽引してきた．一方，光通信に代表されるように光ファイバーを用いた高速・大容量通信では，電子の代わりに光子(フォトン)が利用されている．これは，光通信が電気通信に比べて(1)伝達距離が長い，(2)大容量の情報を一度に送れる，(3)通信速度が大きいといった特長を有することが要因となっている[8]．各個人がスマートフォンやタブレット型端末を所有し利用する現代の情報化社会は，電子とフォトンを操作できることによって得られる恩恵の上に成り立っていると考えられる．さらに近年では，電子スピンや音子(フォノン)の操作にも非常に注目が集まっており，それぞれスピントロニクス[9,10]やフォノンエンジニアリング[11,12]として国内外問わず大きなプロジェクトも始動している[13–15]．このことから，今後電子・フォトン・電子スピン・フォノンそれぞれの特長を上手く利用することで，従来デバイスを凌駕する高性能化および省電力化が期待される．そして，電子・フォトンがこれまでの半導体デバイスの発展を支えてきたように，電子スピン・フォノンに関する研究が進展すれば半導体デバイスのさらに新しい用途が生まれると考えられる．

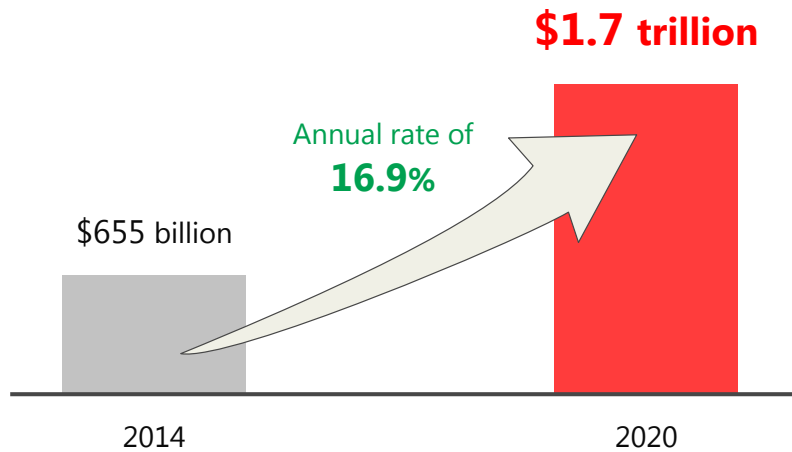


図 1.1 IoT/loE の市場規模予測(参考文献[5]を基に作成)

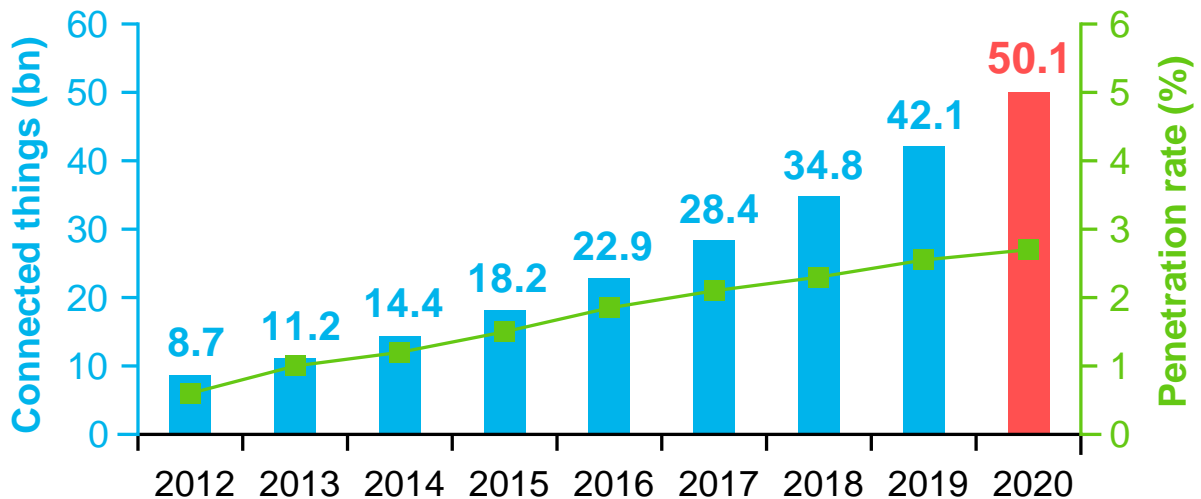


図 1.2 インターネットに接続されるモノの数の急速な増加(参考文献[6]を基に作成)

## 1.2 ナノ周期構造体が発現する特異な性質

我々の身の回りに存在するデバイスの中でも、ディスプレイ、太陽電池、光通信デバイス、レーザー、および照明など、光を有効に利用したものが数多く挙げられる。現在それらのデバイスではさらなる高性能化に向けて、その光をいかに効率良く利用するかが非常に重要な課題となっている[16,17]。しかしながら、それらを実現するためには各種デバイスや用途に応じた完全な光制御(ライトマネジメント)が必要となってくる。一方、光波を量子化したものをフォトンと呼ぶのに対応して、物質中の格子振動を量子化したものはフォノンと呼ばれる。音波や熱伝導制御に向けたフォノンの制御はフォトンとフォノンの類似性から同様に多くの注目を集めており[18-21]、本研

究ではこれら光子およびフォノンの制御技術に着目する。本節では、まず光子およびフォノン制御に向けた周期構造体である、フォトニック結晶(photonic crystal, PhC)とフォノン結晶(phononic crystal, PnC)について述べる。

### 1.2.1 フォトニック結晶によるライトマネジメント

近年、ライトマネジメントデバイスの一つとして PhC の研究が多数報告されている[22–26]。PhC は、その内部に周期的な屈折率分布を有するナノ構造体であり、図 1.3 に示すように特定の波長域において光伝搬が阻止されるフォトニックバンドギャップをもつことが最大の特徴である[24]。この PhC は、構造体の屈折率や周期性を変化させて屈折率分布を人為的に制御することで、光共振器や光導波路の実現がシミュレーション上でも実験的にも確認されている[27,28]。現在、PhC の構成材料として微細加工技術が確立されているシリコン(Si)などが挙げられるが、ナノ構造形成後に得られるフォトニックバンド構造は一意的なものとなる。そこで、PhC の新たな材料として電気光学(electro-optic, EO)効果を有するニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)や酸化亜鉛(ZnO)が注目されている[29,30]。EO 効果とは、電圧印加により屈折率が変化する現象であり、この特性を応用することでチューナブル性を有する PhC が作製可能である。このチューナブル性を有する PhC を実現することができれば、電圧印加によりフォトニックバンドギャップを制御することで光スイッチとしての機能を持ち、フレキシブルディスプレイの実現も可能であると考えられる。例えば、図 1.4 に示すように PhC による光導波路および光スイッチを導入することで、従来の液晶ディスプレイの応答速度(数 ms 程度)を凌駕する高速応答(数 ns 程度)のフレキシブルディスプレイの実現が期待される。

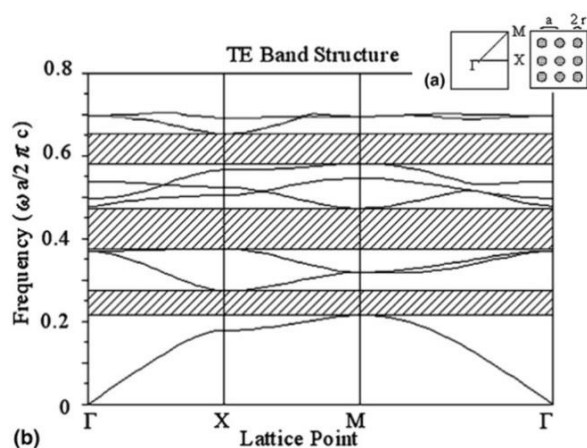


図 1.3 フォトニックバンドギャップ(斜線部分), (a)構造およびブリルアンゾーン, (b) TE モードのフォトニックバンド構造(参考文献[24]より引用)

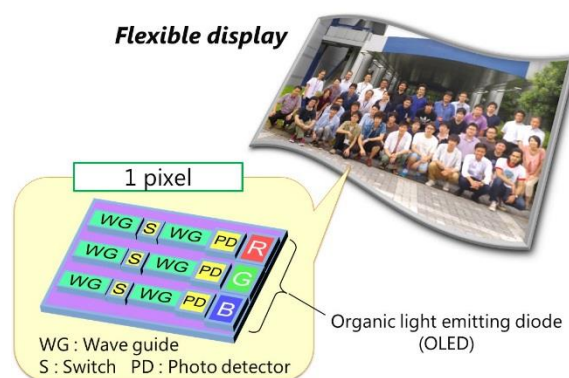


図 1.4 想定するチューナブル PhC を利用したフレキシブルディスプレイ



### 1.2.2 フォノンニック結晶によるフォノンエンジニアリング

PhCにより光子を制御するのと同様に、PnCを用いることでフォノンに影響を与えることが報告されている[20,31–36]. PhCでは周期的な屈折率分布の形成によってフォトニックバンド構造を形成されていたが、PnCにおいては構成材料の周期的な弾性係数および密度の分布が、フォノンに影響を与えるフォノンニックバンド構造を形成すると考えられている. 図1.5にPnC構造およびシミュレーションで得られたフォノンニックバンド構造の一例を示す[36]. フォノンは周波数によって音波・熱の両方に影響を及ぼすが、近年は熱電変換素子に対するPnC応用が注目されている. ここで、熱電変換素子の性能を表す無次元性能指数( $ZT$ )およびパワーファクタ( $PF$ )はそれぞれ(1.1)式, (1.2)式で表される.

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T = \frac{PF}{\kappa_e + \kappa_p}T \quad (1.1)$$

$$PF = S^2\sigma \quad (1.2)$$

なお、 $S$ はゼーベック係数[V/K],  $\sigma$ は導電率[S/m],  $T$ は動作温度[K],  $\kappa$ は熱伝導率[W/m·K]であり、熱伝導率 $\kappa$ はさらに電子による熱伝導率 $\kappa_e$ とフォノンによる熱伝導率 $\kappa_p$ に分けられる. (1.1)式で示すように熱電変換素子の性能を向上させるためには分子( $PF$ )の増加, もしくは分母( $\kappa_e + \kappa_p$ )の低減が求められており、PnCを始めとした様々なナノ構造体を導入することで $PF$ に大きな影響を与えずに、 $\kappa_p$ の著しい低減を実現し、熱電材料の性能向上が報告されている. これは、フォノンの平均自由行程(mean free path, MFP)が電子のMFPよりも一般的に低いことを利用しており、電子のMFPよりも大きく、フォノンのMFPよりも小さい構造体が最適であると定性的に考えられている. さらに、PnCは熱伝導率を低減させるばかりでなく熱伝導率向上にも寄与することから[37], PnCを用いることでフォノンエンジニアリングによる熱伝導率の制御が期待される. さらに、図1.6に示すようなPnCを用いた様々なデバイス応用例も示唆されており[32], 現在の電子・光子を利用したデバイスでは実現が困難であった分野への応用も可能であると考えられる.

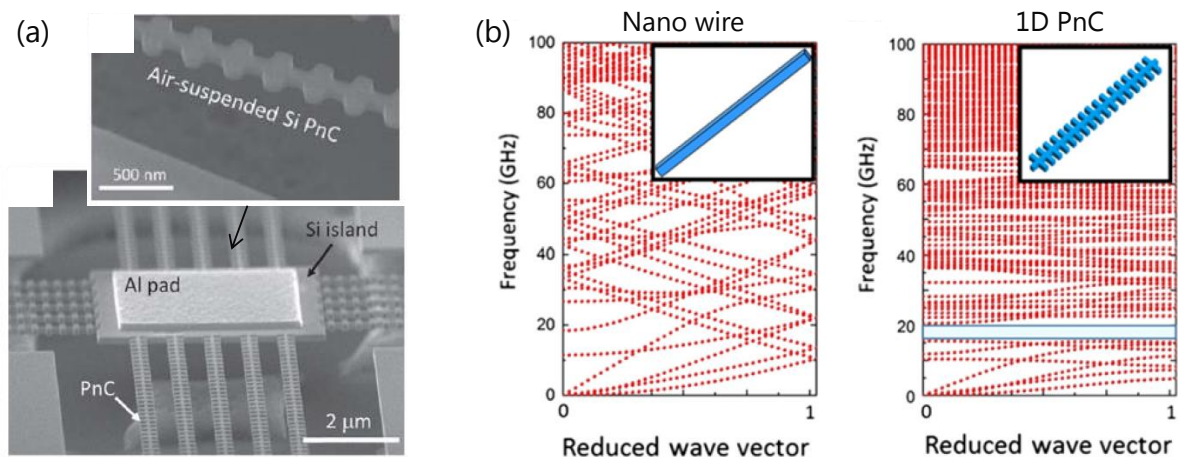


図 1.5 (a)一次元(1D)の PnC 構造および(b)PnC とナノワイヤのフォノンニックバンド構造の比較(参考文献[36]より引用)

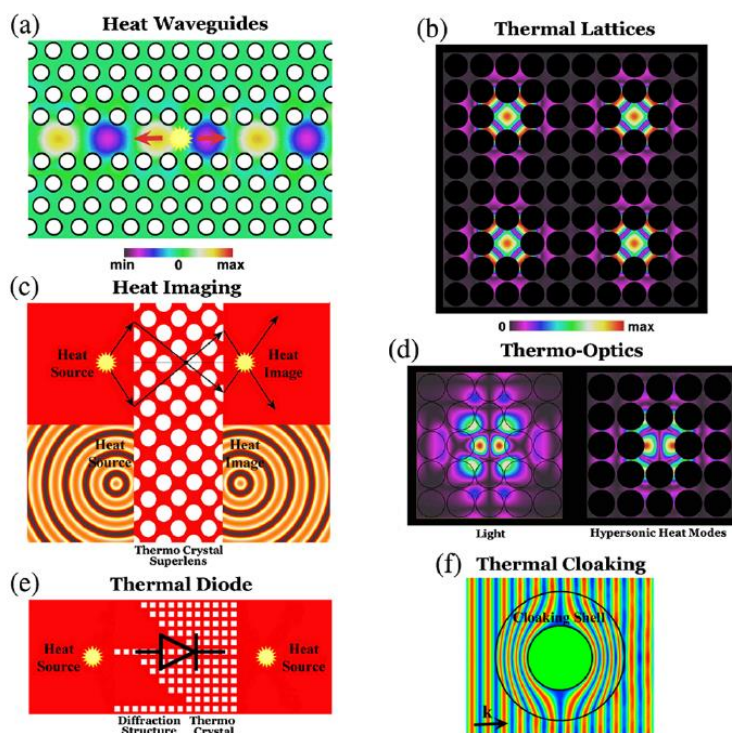


図 1.6 PnC を用いた様々なデバイスの応用例(参考文献[32]より引用)

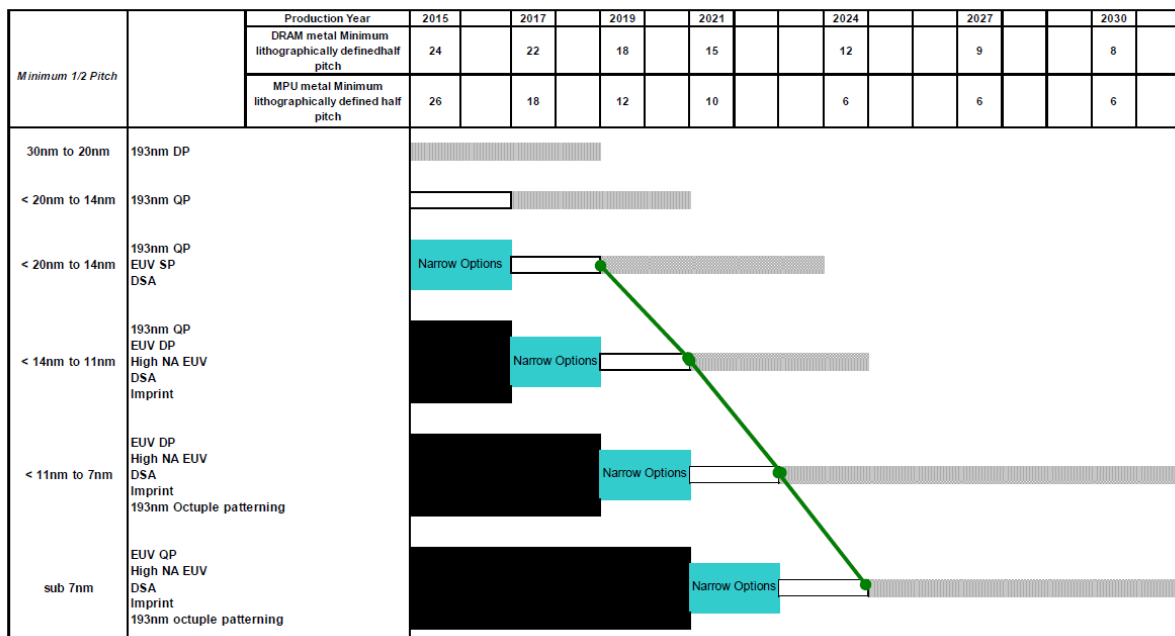
### 1.3 非真空プロセスをベースとした微細加工技術

前節では、PhC および PnC のようにナノ周期構造体を導入することで、通常の方法とは異なる性質を発現することを説明した。PhC では屈折率分布、PnC では弾性係数および密度分布が重要になることから、それらを利用して所望の特性を得るため

にはナノ周期構造体を高精度に形成するプロセスが必要となる。そのため従来までは、電子線(electron beam, EB)リソグラフィや反応性イオンエッチング(Reactive ion etching, RIE)などの真空プロセスが主に用いられてきたが[38–40], 実用化に向けてプロセスの短時間化・低コスト化が急務の課題である。本研究では、それらの問題を解決するために非真空プロセスをベースとした微細加工技術・手法に着目し、非真空プロセスによる PhC および PnC の作製を目的とする。そこで本節では、まず二次元(2D)および三次元(3D)周期構造体作製に向けた非真空プロセスについて概説する。

### 1.3.1 二次元構造体作製に向けたナノインプリントリソグラフィ技術

近年、簡便なプロセスで低コストかつ高スループットを実現できる新たなリソグラフィ技術としてナノインプリントリソグラフィ(nanoimprint lithography, NIL)技術が注目されている[41–44]。NIL プロセスは、ナノサイズの凹凸パターンを形成した Si もしくは SiO<sub>2</sub> のモールド(金型)を、樹脂などにハンコ印を押す要領でインプリント(押圧)して転写することで一括にナノパターン形成が可能である。1995 年に S. Y. Chou らによって初めて実施された熱-NIL では[41], 基板上的ポリメチルメタクリレート樹脂(poly methyl methacrylate, PMMA)をガラス転移温度  $T_g$  (105°C)以上の温度で軟化させてからモールドによるインプリント後、 $T_g$  以下まで温度を下げることでパターンサイズ 25 nm 以下の 2D 構造体形成を実現している。さらに NIL 技術は、図 1.7 に示すように 2015 年に発表された国際半導体ロードマップ(international technology roadmap for semiconductors, ITRS)においても、将来的に 7 nm 未満のパターン形成を実用化可能な技術として注目されている[45]。



This legend indicates the time during which research, development, and qualification/pre-production should be taking place for the solution.



図 1.7 ITRS におけるリソグラフィ技術の展望(参考文献[45]より引用)

NIL 技術において、インプリント時に昇温・降温プロセスをともなう熱-NIL プロセスは(図 1.8(a)), (1)温度変化による転写パターン精度の低下, (2)熱によるモールドの変形, (3)スループットの低下などの問題がある[46,47]. そこでそれらの問題を解決するプロセスとして、紫外線(ultraviolet, UV)-NIL および室温(room temperature, RT)-NIL の提案・実施も報告されている。以下で、UV-NIL および RT-NIL のプロセスフローについて簡単に説明する。

## I. 紫外線ナノインプリント(UV-NIL)プロセス

UV-NIL は、熱-NIL プロセスで用いた熱可塑性樹脂(PMMA など)の代わりに感光性樹脂を転写材料として使用した NIL 技術である[48-50]. 一般的な UV-NIL プロセスを図 1.8(b)に示す。このプロセスでは、基板上に塗布した感光性樹脂に石英などのモールドをインプリントし、その後 UV 照射により樹脂を硬化させる。そのため、熱-NIL に比べて、昇降温プロセスが不要なため作製工程が短縮できることから高スループットであり、温度変化による転写パターン精度の低下を防ぐことができる。さらに、熱-NIL(>10 MPa)よりも低い圧力(1 MPa 程度)でのパターン転写が可能である。しかしながら、転写対象が感光性材料に限られ、使用するモールドも UV を透過する石英などの材料を使用する必要がある。

## II. 室温ナノインプリント(RT-NIL)プロセス

RT-NIL は室温で高粘性の材料を転写対象として用いることから、昇降温プロセスや UV 照射を必要とせず、室温でそのままモールドをインプリントすることで転写材料表面に 2D ナノパターンを転写することができる[51-55]. この RT-NIL における転写材料には、無機ポリマーの水素シルセスキオキサン(hydrogen silsesquioxane, HSQ)などが使用されており、形成した HSQ の構造体をマスクとして Si ピラー構造を作製している。また、PDMS をモールドとして用いることで、インプリント中に溶媒の吸収・拡散が生じることから低圧(<1 MPa)でのパターン転写も実証されている[54,55]. 図 1.8(c)に RT-NIL プロセスの作製工程の一例を示す。

上記のように、従来の NIL プロセスで使用する転写材料は熱可塑性樹脂もしくは感光性樹脂が中心であり、機能性無機材料などのパターニングのためには通常追加のエッチングプロセス(RIE など)が必要となる。そこで近年では、熱-NIL プロセスによる ZnO や酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの機能性材料への直接パターニングとして、ゾルゲル材料を用いた NIL プロセスも提案・実施されている[56-58]. このプロセスでは、無機材料のパターニングに向けて通常の NIL プロセスでは必要不可欠となるエッチングプロセスが不要なことから、プロセス時間およびコストの低減が実現されている。

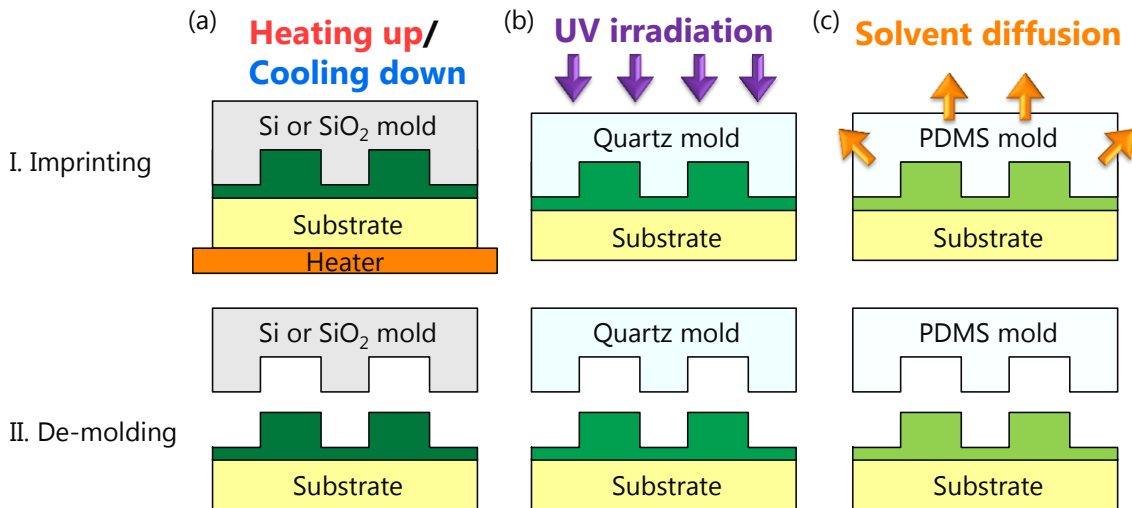


図 1.8 (a)熱-NIL, (b)UV-NIL, および(c)RT-NIL のプロセスフロー

### 1.3.2 三次元構造体作製に向けたレーザープロセス技術

前節では、2D ナノ周期構造体作製に向けた様々な NIL プロセスについて述べた。NIL プロセスは 2D パターン形成には有用であるが、その原理上 3D 構造体作製への展開は極めて難しい。PhC および PnC においては、2D 構造体だけに限らず 3D 構造体も適用可能であり[59–62]、3D 構造体の方がより優れた特性をもつことが期待される報告もある[62]。そこで、本節では非真空プロセスによる 3D ナノ周期構造体の作製に向けてレーザープロセスに着目し、以下で種々のレーザープロセスによる 3D 周期構造体作製について簡潔に述べる。

#### I. 直接レーザー描画法(図 1.9(a))

直接レーザー描画法は、基板上に塗布した感光性樹脂に対して所望の構造体を直接描いていくレーザープロセスであり、ネガ型の感光性樹脂においてはレーザーが照射された部分がポリマー化し、その後現像することで簡便に所望の構造体を得られる[63–67]。そのため、製作に時間がかかるマスクが不要であることや高い設計自由度を有することが特長である。さらに、通常の感光性樹脂以外にもインク材料や無機材料の前駆体となる感光性材料を用いることで、感光性樹脂への充填プロセスを介さず直接的に機能性無機材料を 3D 構造化可能である[68–71]。しかしながら、直接描画するためにレーザーの走査またはステージの移動が必要なことから、大面積にパターンニングを行うためには低スループットが問題となる。

#### II. 干渉リソグラフィ(図 1.9(b))

干渉リソグラフィは、光学系においてビームスプリッターによってレーザー光を複数本に分割し、その後ミラーを介して感光性樹脂内で複数のレーザー光を干渉させるプロセスである。複数本のレーザー光を干渉させることで、感光性樹脂内に生じる干

渉パターンを利用し周期構造体を作製する[72–75]. また、プリズムを用いることで同様にレーザー光を再結合させる手法も報告されており[76], 直接描画法に対して一度のレーザー照射で周期構造体を形成可能である点が, 直接レーザー描画法に比べて大きな特長である. しかしながら, 光軸の厳密な調整が必要なことから光学系は複雑となる.

### III. コロイド粒子を用いた位相シフトリソグラフィ(図 1.9(c))

コロイド粒子の自己組織化による 3D 構造体には, 結晶構造の欠陥やクラッキングが生じる可能性がある. コロイドを用いた位相シフトリソグラフィ(コロイダルリソグラフィ)では, 感光性樹脂の表面上にコロイド粒子を二次元的に配列し, それを位相シフトマスク(phase shift mask, PSM)として直上からレーザーを照射する. そうすることで, 感光性樹脂に対して三次元的な光照射が行われ, 干渉リソグラフィと同様に 3D 周期構造体を得られる[77–80]. このプロセスでは, 形成される 3D 構造体の設計値がコロイド粒子の直径・周期・配列に依存するが, コロイド粒子は多くの場合最密充填構造となることから, 3D 構造体の設計自由度には制限がある.

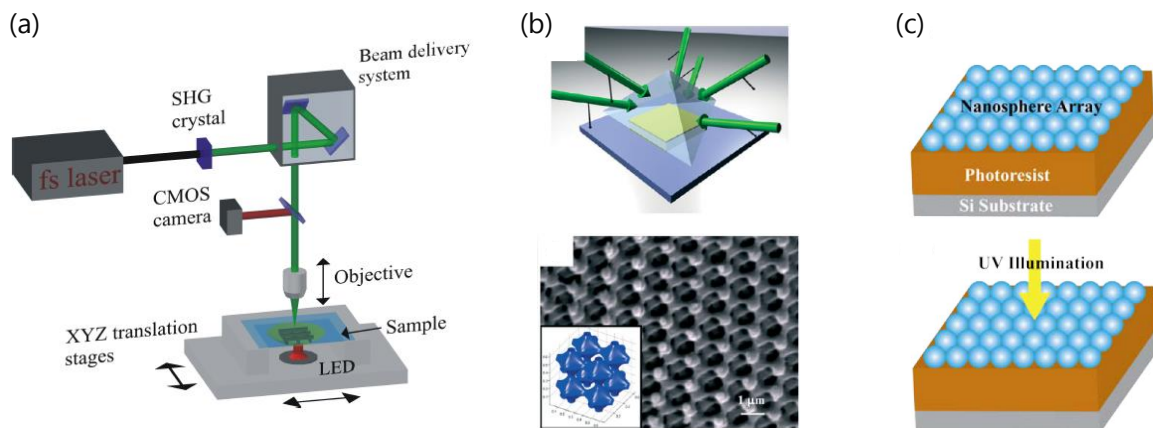


図 1.9 (a)直接レーザー描画法, (b)干渉リソグラフィ, および(c)コロイダルリソグラフィの概略図(それぞれ参考文献[67, 76, 77]より引用)

上記で示したように, 非真空プロセスで 3D ナノ周期構造体を作製可能な各種レーザープロセスにはそれぞれ一長一短な特徴があり, 求める構造体・構成材料・応用先を考慮した上でプロセスの選択が必要となる.

## 1.4 本研究で着目する従来プロセスの問題点

現在までに報告されている熱-NIL プロセスによる ZnO や TiO<sub>2</sub> などの機能性材料への直接パターンニングでは、基板上に塗布したゾルゲル溶液へインプリント中に加熱することでパターン転写を行っている[57,58]. そのため、モールドも同時に加熱させることから、モールドの熱膨張によるパターン精度の低下やゾルゲル溶液中の有機溶媒を揮発させるために 1 hr 以上の長時間加熱が必要となる. さらに、モールドパターンに対して形成されるナノパターンの収縮率が大きいことから、高精度な屈折率分布の制御が必要とされる 2D PhC の作製においてこの課題の解決は非常に重要である.

一方、PhC と比較して PnC は近年注目され始めた新しい構造体であり、従来から PhC 作製にも使用されている EB リソグラフィや RIE によって 1D PnC・2D PnC は作製されている[35,36,81]. 熱電変換素子への応用に高い期待が寄せられる PnC は、近年熱電性能の向上が報告されているナノワイヤや超格子構造に代わる有望な構造体である. 大型かつ高価な真空プロセスを必要とするナノワイヤ・超格子構造作製に対して[82,83], 真空装置を要さない簡便なプロセスで PnC を作製することができれば、熱電変換素子の実用化に向けた大きな課題の一つである低コスト化に対して貢献できると考えられる. しかしながら、3D PnC はシミュレーションにおいて 1D PnC および 2D PnC よりも優れた特性が得られるとされているものの、実際に作製してその特性を評価した例はほとんどない.

## 1.5 研究目的

様々な分野においてあらゆる材料特性の向上が求められる中、各パラメータが密接に関係しており使用する材質・分子レベルの fine-tuning だけでは片手落ちになるケースが熱電変換素子応用などで報告されている[37,82]. そのため、それを解決する一つの手段としても、材料固有の特性のみだけでなく構造由来の特性も利用することに注目が集まっている. そこで本研究では、PhC・PnC などの多次元(2D, 3D)ナノ周期構造体を用いたデバイスの作製プロセス改善に向け、塗布型材料を用いた非真空プロセスをベースとした新たなナノ周期構造体作製プロセスの提案・実施を主目的とする. ここで使用する塗布型材料には、Mn ドープにより EO 効果が向上し[30], Al ドープにより熱電変換素子応用も可能な ZnO を用いる[84,85]. この主目的達成に向けた研究テーマとして以下の4つの題目を取り上げ、各主題目で小目的を設定した.

### ①新規 NIL プロセスによる 2D ナノ周期構造体の作製

本研究では、チューナブル性を有する 2D PhC 作製に向けて従来の熱-NIL における収縮率改善を目的として、新規 NIL プロセスを提案・実施し、ZnO の 2D ナノ周期構造体作製を実施する.

## ②光学シミュレーションによる 2D ナノ周期構造体の特性評価

光学シミュレーションを用いることで、新規 NIL プロセスで作製した ZnO の 2D PhC をモデル化し、EO 効果を利用した光スイッチとしての特性について検討する。

## ③非真空プロセスによる 3D ナノ周期構造体テンプレートの形成

本研究では、まず感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体を作製し、それをテンプレートとして塗布型材料を充填することで 3D 反転構造体の形成を想定している。そこで、まず 3D テンプレート作製に向けたレーザープロセスを構築する。

## ④塗布型材料による 3D ナノ周期構造体創製と特性評価

一貫した非真空プロセスによる ZnO 3D ナノ周期構造体の作製を目的とし、感光性樹脂の 3D テンプレートに対して充填プロセスを行う。その後、最終的に得られた 3D 構造体について構造サイズおよび特性評価を行う。

## 1.6 本論文の構成

本論文は、第 1 章「序論」から第 5 章「結論」までの全 5 章で構成される。各章の概要について以下で述べ、図 1.10 に論文骨子概略を示す。

第 2 章では、塗布型 ZnO を利用した新規 NIL プロセスにより ZnO 2D ナノ周期構造体を作製し、その構造サイズを評価することでモールドパターンに対する収縮率を算出する。また、光学シミュレーションにおいて新規 NIL プロセスで得られた 2D PhC のフォトリックバンド構造を解析し、EO 効果によってフォトリックバンド構造に与える変化を評価した結果について述べる。

第 3 章では、まずレーザープロセスのためのシステムを構築し、使用する PSM に関する光学シミュレーションを実施することで、本レーザープロセスで得られる 3D 構造体を示唆する。そして、一度のレーザー照射で簡便に 3D ナノ周期構造体を作製可能なプロセスをポジ型・ネガ型の感光性樹脂に対して実施し、得られた構造体について考察する。

第 4 章では、レーザーによる非真空プロセスで作製した感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体をテンプレートし、塗布型 ZnO を充填後、感光性樹脂のみを除去することで ZnO 3D ナノ周期構造体を作製する。そして、得られた構造体の構造サイズを理論値と比較することで全プロセスにおける収縮率を算出する。また、物性評価として光学特性評価および熱物性評価を実施し、得られた ZnO 3D ナノ周期構造体の特性について測定結果を述べる。

第 5 章では、本論文に関する研究課題と得られた精査・総括し、結論とともに将来展望を述べる。最後に、本論文に係る研究業績目録、および謝辞を述べ結びとする。



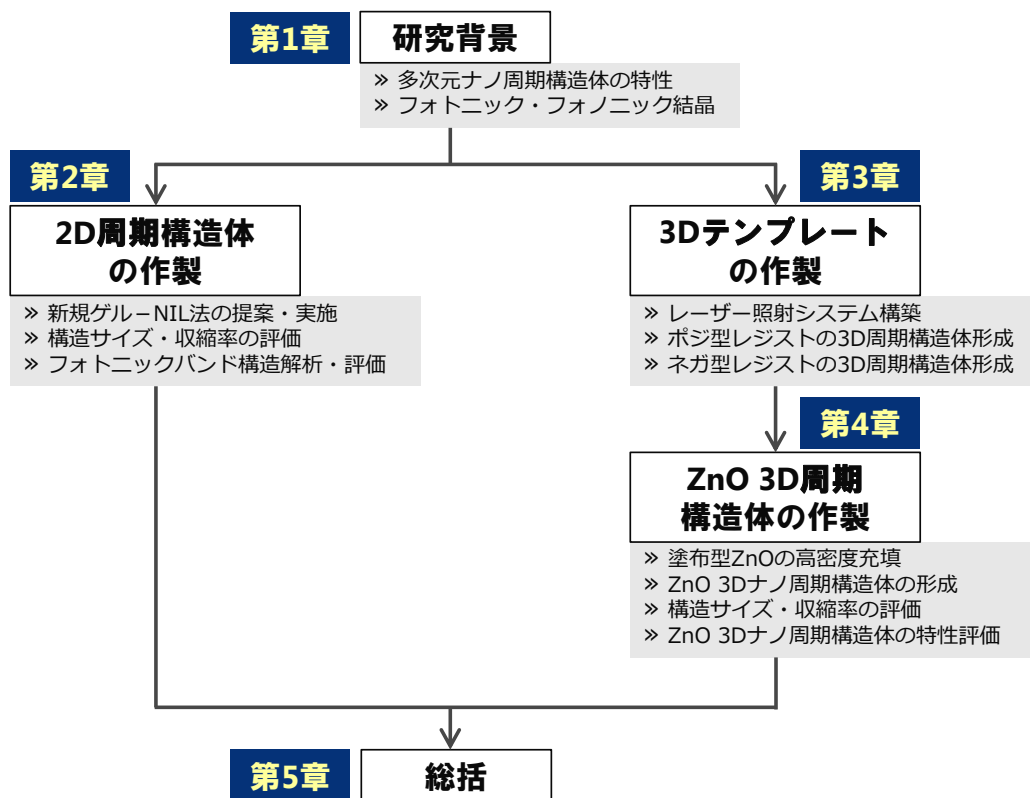


図 1.10 本論文の論文骨子概略

## 参考文献

- [1] みどりクラウド, <https://midori-cloud.net/>
- [2] COWLAR, <https://cowlar.com/>
- [3] 経済産業省, 「2016年版ものづくり白書」  
[http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/mono/2016/honbun\\_pdf/index.html](http://www.meti.go.jp/report/whitepaper/mono/2016/honbun_pdf/index.html)
- [4] CISCO, <http://ioeassessment.cisco.com/>
- [5] IDC, Worldwide Internet of Things Forecast, 2015–2020 (IDC #256397)
- [6] CISCO IBSG, 「Embracing the Internet of Everything To Capture Japan’s Share of \$14.4 Trillion」
- [7] S. M. ジョー, 南日 康夫翻訳「半導体デバイス：基礎理論とプロセス技術」, 産業図書, (2004)
- [8] 富士通研究所, <http://www.fujitsu.com/jp/group/labs/resources/tech/>
- [9] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 182509 (2006)
- [10] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Nature*, **455**, 778 (2008)
- [11] A. Balandin, and K. L. Wang, *J. Appl. Phys.*, **84**, No.11, 6149 (1998)
- [12] A. A. Balandin, E. P. Pokatilov, and D. L. Nika, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **2**, No.2, 140 (2007)
- [13] 科学技術振興機構, 「ERATO 齋藤スピン量子整流プロジェクト」,  
<http://www.jst.go.jp/erato/saitoh/ja/index.html>
- [14] 革新的研究開発推進プログラム ImPACT 「無充電で長期間使用できる究極のエコ IT 機器の実現」, <http://www.jst.go.jp/impact/sahashi/index.html>
- [15] EUPHONON, 「position paper + strategic agenda + roadmap」
- [16] J. Zhu, C.-M. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **10**, 1979 (2010)
- [17] S. Eckhardt, C. Sachse, and A. F. Lasagni, *Phys. Procedia*, **41**, 552 (2013)
- [18] T. Gorishnyy, M. Maldovan, C. Ullal, and E. Thomas, *Phys. World*, **2** (2005)
- [19] M.-H. Lu, L. Feng, and Y.-F. Chen, *Mater. Today*, **12**, No.12, 34 (2009)
- [20] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and R. Heath, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 718 (2010)
- [21] G.-S. Kim, M.-R. Lee, S.-Y. Lee, J.-H. Hyung, N.-W. Park, E. S. Lee, and S.-K. Lee, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 371 (2013)
- [22] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, No.20, 2059 (1987)
- [23] S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, and L. A. Kolodziejski, *Phys. Rev. B.*, **60**, No.8, 5751 (1999)
- [24] C. I. Hsieh, H. L. Chen, W. C. Chao, and F. H. Ko, *Microelectron. Eng.*, **73**, 920 (2004)
- [25] B.-S. Song, T. Asano, Y. Akahane, Y. Tanaka, and S. Noda, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4591 (2004)
- [26] J. Ge, and Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1492 (2011)

- [27] 迫田 和彰, 「フォトニック結晶入門」, 森北出版 (2004)
- [28] J.-M. Lourtioz, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, H. Benisty, 木村 達也翻訳  
「フォトニック結晶—ナノ光デバイスを目指して」, オーム社, (2012)
- [29] T. Fujii, T. Suzuki, Y. Fujimori, T. Nakamura, M. Moriwake, and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, No.9B, 7520 (2006)
- [30] T. Nagata, A. Ashida, N. Fujimura, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, No.11B, 6916 (2002)
- [31] P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson III, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. E.-Kady, *Nano Lett.*, **11**, 107 (2011)
- [32] M. Maldovan, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 025902 (2013)
- [33] L. Yang, N. Yand, and B. Li, *Sci. Rep.*, **3**, No.1143, 1 (2013)
- [34] M. Maldovan, *Nature*, **503**, 209 (2013)
- [35] J. Maire, and M. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JE09 (2014)
- [36] M. Nomura, and J. Maire, *J. Electron. Mater.*, **44**, No.6, 1426 (2014)
- [37] R. Anufriev, and M. Nomura, *Phys. Rev. B*, **91**, 245417 (2015)
- [38] S. Takahashi, M. Okano, M. Imada, and S. Noda, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 123106 (2006)
- [39] S. Takahashi, K. Suzuki, M. Okano, M. Imada, T. Nakamori, Y. Ota, K. Ishizaki, and S. Noda, *Nat. Mater.*, **8**, 721 (2009)
- [40] Y.-J. Hung, S.-L. Lee, and L. A. Coldren, *Opt. Express*, **18**, NO.7, 6841 (2010)
- [41] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995)
- [42] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science*, **272**, 85 (1996)
- [43] 平井 義彦 編集, 「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基盤技術と最新に技術展開—」, フロンティア出版, (2006)
- [44] 平井 義彦 編集, 「ナノインプリントの最新技術と装置・材料・応用—ナノインプリント技術の最先端と広がる応用—」, フロンティア出版 (2008)
- [45] The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2015 Edition LITHOGRAPHY, <http://www.itrs.net/>
- [46] L. J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer, *Microelectron. Eng.*, **54**, 229 (2009)
- [47] Q. Xia, C. Keimel, H. Ge, Z. Yu, W. Wu, and S. Y. Chou, *Am. Inst. Phys.*, **83**, No.21, 4417 (2003)
- [48] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Willson, *Proc. SPIE*, **3676**, 379 (1999)
- [49] H. Hiroshima, and M. Komuro, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, No.9B, 6391 (2007)
- [50] M. Wissen, H. Schulz, N. Bogdanski, H.-C. Scheer, Y. Hirai, H. Kikuta, G. Ahrens, F. Reuther, and K. Pfeiffer, *Microelectron. Eng.*, **73**, 184 (2004)
- [51] Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro, and H. Hiroshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, No.6B 4198 (2002)

- [52] K. Nakamatsu, K. Watanabe, K. Tone, T. Katase, H. Namatsu, M. Komuro, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, No.6B, 4050 (2004)
- [53] K. Nakamatsu, K. Ishikawa, N. Taneichi, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, No.8A, 5388 (2007)
- [54] K. Nakamatsu, and S. Shinji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, No.21, L546 (2006)
- [55] 姜有志, 兵庫県立大学 博士論文, 2013
- [56] S. Dai, Y. Wang, D. Zhang, X. Han, Q. Shi, S. Wang, and Z. Du, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **60**, 17 (2011)
- [57] K.-Y. Yang, K.-M. Yoon, L.-W. Choi, and H. Lee, *Microelectron. Eng.*, **86**, 2228 (2009)
- [58] K.-M. Yoon, K.-Y. Yang, and H. Lee, *Thin Solid Films*, **518**, 126 (2009)
- [59] B. Xu, P. Han, L. Wang, J. Li, X. Liu, M. Chen, and I. Hideki, *Opt. Commun.*, **250**, 120 (2005)
- [60] S. Noda, *Physica B*, **279**, 142 (2000)
- [61] Y. Pennec, J. O. Vasseur, B. D.-Rouhani, L. Dobrzyński, and P. A. Deymier, *Surf. Sci. Rep.*, **65**, 229 (2010)
- [62] L. Yang, N. Yang, and B. Li, *Nano Lett.*, **14**, 1734 (2014)
- [63] M. Deubel, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No.11, 1895 (2004)
- [64] M. Deubel, G. V. Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis, *Nat. Mater.*, **3**, 444 (2004)
- [65] N. Tétreault, G. V. Freymann, M. Deubel, M. Hermatschweiler, F. P.-Willard, S. John, M. Wegener, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **18**, 457 (2006)
- [66] M. S. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. V. Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Nat. Mater.*, **7**, 543 (2008)
- [67] S. Rekštytė, E. Kaziulionytė, E. Balčiūnas, D. Kaškelytė, and M. Malinauskas, *J. Laser Micro Nanoeng.*, **9**, No.1, 25 (2014)
- [68] K. Terzaki, N. Vasilantonakis, A. Gaidukeviciute, C. Reinhardt, C. Fotakis, M. Vamvakaki, and M. Farsari, *Opt. Mater. Express*, **1**, No.4, 586 (2011)
- [69] S. H. Wong, M. Thiel, P. Brodersen, D. Fenske, G. A. Ozin, M. Wegener, and G. V. Freymann, *Chem. Mater.*, **19**, 4213 (2007)
- [70] F. G.-Santamaría, M. Xu, V. Lousse, S. Fan, P. V. Braun, and J. A. Lewis, *Adv. Mater.*, **19**, 1567 (2007)
- [71] Y. Jun, P. Nagpal, and D. J. Norris, *Adv. Mater.*, **20**, 606 (2008)
- [72] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, *Nature*, **404**, 53 (2000)
- [73] J. H. Moon, and S. Yang, *Opt. Express*, **14**, No.13, 6297 (2006)
- [74] Y. C. Chen, J. B. Geddes III, J. T. Lee, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 241103 (2007)
- [75] V. Ramanan, E. Nelson, A. Brzezinski, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173304 (2008)

- [76] J.-H. Jang, C. K. Ullal, S. E. Kooi, C. Y. Koh, and E. L. Thomas, *Nano Lett.*, **7**, No.3, 647 (2007)
- [77] C.-H. Chang, L. Tian, W. R. Hesse, H. Gao, H. J. Choi, J.-G. Kim, M. Siddiqui, and G. Barbastathis, *Nano Lett.*, **11**, 2533 (2011)
- [78] T. Y. Jeon, H. C. Jeon, S. Y. Lee, T. S. Shim, J.-D. Kwon, S.-G. Park, and S.-M. Yang, *Adv. Mater.*, **26**, 1422 (2014)
- [79] J. E. Elek, X. A. Zhang, B. Dai, Z. Xu, and C.-H. Chang, *Nanoscale*, **7**, No.10, 4406 (2015)
- [80] J.-H. Min, X. A. Zhang, and C.-H. Chang, *Opt. Express*, **24**, No.2, A276 (2015)
- [81] J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi, and M. Nomura, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 023104 (2015)
- [82] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Nature*, **451**, 163 (2008)
- [83] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature*, **413**, 597 (2001)
- [84] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Mater. Chem.*, **7**, No.1, 85 (1997)
- [85] L. Zhang, T. Tosho, N. Okinaka, and T. Akiyama, *Mater. Trans.*, **49**, No.12, 2868 (2008)

## 第 2 章 ゲルナノインプリントプロセスによる 二次元フォトニック結晶の作製

### 2.1 はじめに

本章では、ZnO の 2D PhC の作製手法として、塗布型 ZnO を利用したナノインプリント法を用いた。また、作製した ZnO 2D 周期構造体の構造サイズを評価し、本プロセスにおける収縮率の影響について検討を行った。また、得られた構造サイズを基にフォトニックバンド構造を解析した。

現在までに報告されているゾルゲル法を用いた NIL プロセスでは、多孔質材料の PDMS モールドを、基板上に塗布したゾルゲル溶液へインプリント中に加熱することでパターン転写を行っている[1,2]。そのため、ゾルゲル溶液だけでなく PDMS モールドも同時に加熱されることから、モールドの熱膨張によるパターン精度の低下や、ゾルゲル溶液中の有機溶媒を揮発させて硬化させるために、1 hr 以上の長時間処理が必要であるなどの問題がある。さらに、形成された ZnO ナノパターンはモールドのパターンサイズに対してサイズエラーが大きく、高精度なパターン形成が困難である[1]。ここでいうサイズエラーとは、モールドの設計値と得られた構造体との誤差である。高精度な屈折率分布の形成が必要な PhC にとって、これらの課題の解決は非常に重要である。

本研究では、ゲル-NIL プロセスを用いることで ZnO の 2D PhC 作製を目指す。ゲル-NIL プロセスは、インプリント前に前駆体溶液をプリベークによりゲル化させ、そのゲル膜に対してインプリントすることでパターン転写を行う手法である。これにより、インプリント中の昇降温プロセスによるモールドの膨張を抑制でき、サイズエラーの大幅な改善が期待できる。

フォトニックバンド構造を解析するためのシミュレーションソフトとして BandSOLVE (Synopsys) を使用し、本プロセスにより作製された ZnO の 2D PhC に由来するフォトニックバンド構造評価を行う。さらに、フレキシブルディスプレイを実現可能にする PhC の構造についても検討し、最適構造を示唆する。

### 2.2 非真空プロセスのための塗布型材料の特徴

塗布型材料は、材料・製造コストの低減、調整の容易性、および低温製膜性などの特長から、高真空プロセスを要さない機能性薄膜形成に向けて非常に注目されている[3,4]。近年、プリントドエレクトロニクスをキーワードに、塗布型材料を用いたスプレー塗布、スクリーン印刷、インクジェットなどの非真空プロセスによるトランジスタ、太陽電池、センサー応用などが報告されており[5-8]、プリントドエレクトロ

ニクス市場のさらなる拡大が予想される。このことから、プリントドエレクトロニクスを牽引する形で塗布型材料のさらなる発展のためには、従来の真空プロセスでは実現できなかった多彩な構造体の形成、真空プロセスで作製されたデバイス以上の性能、およびより幅広いプロセス応用を示すことが求められる。

本研究では、ZnO の前駆体溶液として金属有機化合物分解(metal organic decomposition, MOD)溶液を用いる。MOD 溶液は、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液であり、基板上にその溶液を塗布した後、加熱処理することで有機成分を燃焼除去して金属酸化物薄膜を形成可能な液体材料である[9,10]。また、アルコキシドなどを加水分解、重合させ、コロイド状にしたものを溶液中に分散させたゾルゲル溶液と比較し、組成比の制御性に優れている点も MOD 溶液の大きな魅力の一つである。

## 2.3 二次元フォトリソニック結晶の作製および構造評価

### 2.3.1 ポリジメチルシロキサンモールドの作製

ゲル-NIL プロセスで使用する PDMS モールドは、表面に微細構造が形成された Si 基板(マスターモールド)などを設置した容器に対して、PDMS の前駆体溶液を流し入れ、PDMS を硬化させた後マスターモールドから剥がすことで作製する[11,12]。このとき、マスターモールドから PDMS を離型する際にマスターモールドの微細構造が崩れる可能性があるため、マスターモールドに対して事前にシランカップリング剤を使用することが一般的である[13,14]。本研究では、シランカップリング剤としてオプツール DSX およびオプツール HD-TH(ダイキン工業)を使用し、図 2.1 に示すプロセスフローでマスターモールド表面への自己組織化単分子(self-assembled monolayer, SAM)膜形成を行った。まず、オプツール DSX とオプツール HD-TH を 1 対 1000 の重量比で混合し、その混合液にピラニア洗浄および UV オゾン処理(290°C, 5 min) (UV-1, サムコ)を施したサンプルを 1 min 浸漬する。その後、窒素ブローにてサンプルを乾燥させ、超純水を含ませた不織布ワイパーをシャーレの中に入れ、その上にサンプルを設置し蓋をしてホットプレートで 90°C に加熱した。60 min 静置後、再度窒素ブローでサンプルを乾燥させ、リンス工程としてオプツール HD-TH に 1 min 浸漬した。平坦な Si 基板に形成した SAM 膜の影響について、接触角計を用いて接触角を評価した。その結果、図 2.2 に示すように処理前後で接触角の大きな変化が見られ、強い疎水性を示すことが確認された。このことから、PDMS 離型の際にマスターモールドパターン崩壊の抑制が期待される。

NIL プロセスにおいて、インプリント中におけるモールドパターンの変形は、形成される構造体の精度を左右する要因の一つである。そこで本研究では、モールドパターンの変形を抑制するため、一般的に使用されている PDMS のゴム硬さ 44 に比べて 58 を有する SIM-360 および CAT-360(信越化学工業)を使用した。図 2.3 に、PDMS モールドの作製プロセスを示す。まず、主剤 SIM-360 と硬化剤 CAT-360 を 10 対 1 の重量比で混合し、攪拌棒で 10 min 攪拌する。その後、ダイヤフラムポンプで 60 min 以

上脱泡し，SAM 膜を形成したマスターモールドを設置したシャーレの中に流し入れる．再度 90 min 以上脱泡後，大気圧下に取り出し常温大気圧下で 3 hr 静置する．その後シャーレとともにホットプレートで 150°C 30 min 加熱することで，PDMS を硬化させた．最後に，常温に戻してから PDMS をマスターモールドから慎重に離型し，パターン形成部分のみをカッターで切り出すことで PDMS モールドを作製した．マスターモールドには，周期 750 nm，幅 264 nm，高さ 200 nm の凸パターンを有する Si 基板を使用し，PDMS に反転パターンが形成されたことを確認した．

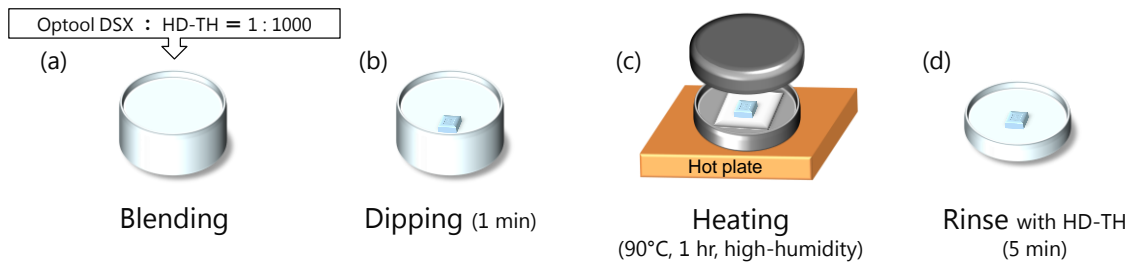


図 2.1 オプツール HD によるマスターモールド表面への SAM 膜形成プロセス

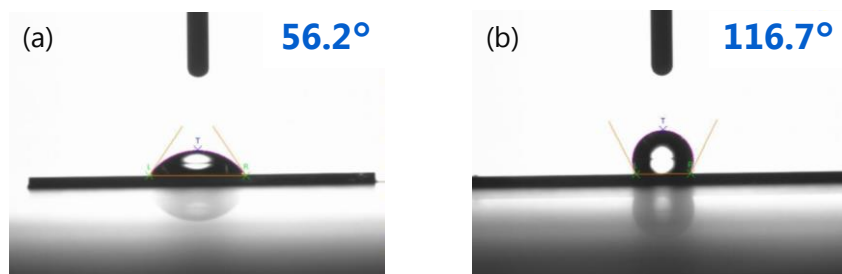


図 2.2 SAM 膜形成による接触角の変化(a)処理前，(b)処理後

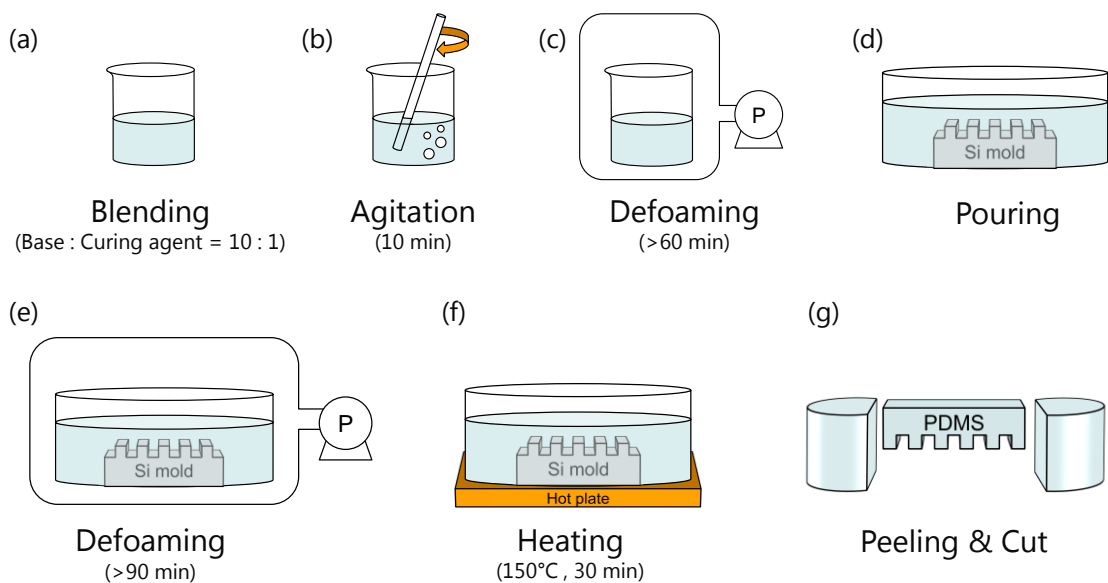


図 2.3 SIM-360 を用いた PDMS モールドの作製プロセス



### 2.3.2 ゲル-ナノインプリントによる二次元ナノ周期構造体の作製

ZnO 薄膜の形成にはスピコート法を使用し、ZnO 前駆体溶液としては、低コストで大面積に均一な薄膜を形成可能な MOD 溶液(SYM-ZN20, 高純度化学研究所)を用いた。まず、キシレンを主溶媒とする専用の希釈剤を使用し、濃度 1.5 mol/L に調整した ZnO MOD 溶液を無アルカリガラス基板上に塗布し、2000 rpm 20 sec の条件でスピコートした。ここで、図 2.4 に ZnO MOD 溶液の熱重量・示差熱(thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA)同時測定(DSC/TG-DTA 6200, Hitachi)の結果を示す。また、挿入図は温度 355°C 付近における熱重量測定結果の拡大図である。TG-DTA 曲線より、溶液中の有機溶媒が 75~250°C の間で揮発し、250~360°C の間で発熱ピークを示すことから熱分解が生じているものと考えられる[15]。ここで、熱重量測定結果の拡大図より、最終的に 1%程度残留した重量が ZnO 成分であると考えられる。以上のことから、ZnO ゲル膜形成のためのプリベーク条件を温度 220°C、時間 5 min とし、さらに、ZnO 薄膜の焼成条件を酸素雰囲気中において温度 400°C、時間 1 hr とした。

ゲル-NIL プロセスによる ZnO 2D 周期構造体の作製プロセスを図 2.5 に示す。NIL 装置としては、ナノインプリント装置(EUN-4200, エンジニアリング・システム株式会社製)を用いた。また、モールドには四角柱ホールパターン(周期: 750 nm, 幅: 264 nm, 高さ: 200 nm)を有する PDMS モールドを使用した。このパターンは、EO 効果を利用して屈折率を変化させることで、光スイッチとしての特性を有するように設計したパターン構造である。

NIL プロセスには一般的に微細加工技術が確立されている Si または SiO<sub>2</sub>/Si モールドが使用されるが、インプリント後の離型性が悪いことからインプリント前にシランカップリング剤による表面処理を必要とする[16,17]。しかし、PDMS は表面エネルギーが小さいため離型性に優れており、表面処理無しで高精度なパターン形成が可能である[18]。また、モールド材料に PDMS を用いることにより、(1)インプリント中に溶液中の有機溶媒が PDMS モールドに吸収される、(2)有機溶媒が PDMS を介して揮発することで、従来よりも低圧インプリントでのナノパターン形成が報告されている[19,20]。

まず、ガラス基板上に ZnO MOD 溶液(濃度 1.5 mol/L)を回転速度 2000 rpm, 回転時間 20 sec でスピコートし、5 min 乾燥させることで ZnO 薄膜をゲル化させた。乾燥条件は大気雰囲気下で 220°C とし、乾燥後の膜厚は約 50 nm であった。つぎに、PDMS モールドを用いて室温環境下でゲル-NIL プロセス(圧力: 0.21 MPa, 加圧時間: 5 min)を行った。最後に、インプリントを行った ZnO ゲル膜を焼成(温度: 400°C, 時間: 1 hr, 雰囲気: 酸素中)し、ZnO ナノパターンを作製した。ゲル-NIL プロセスを用いて作製した ZnO ナノパターンの表面および断面を走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)(JEM-3100FEF, 日本電子)で観察し、パターン構造の評価を行った。

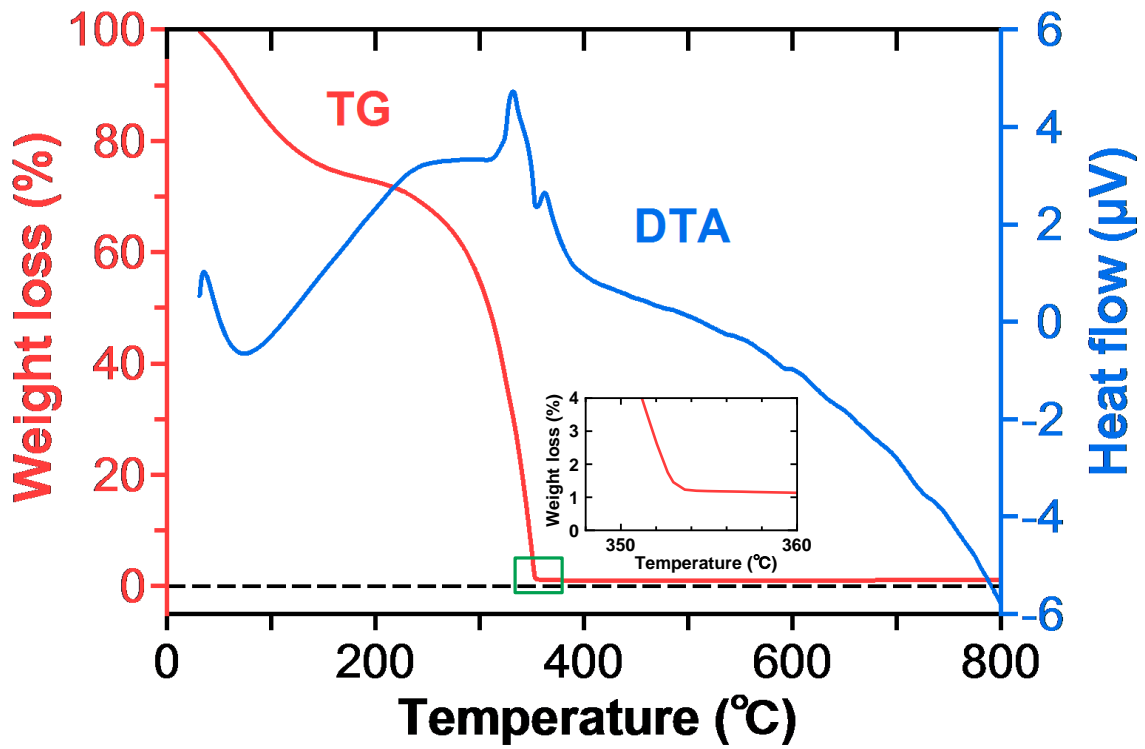


図 2.4 ZnO 前駆体溶液の TG-DTA 曲線

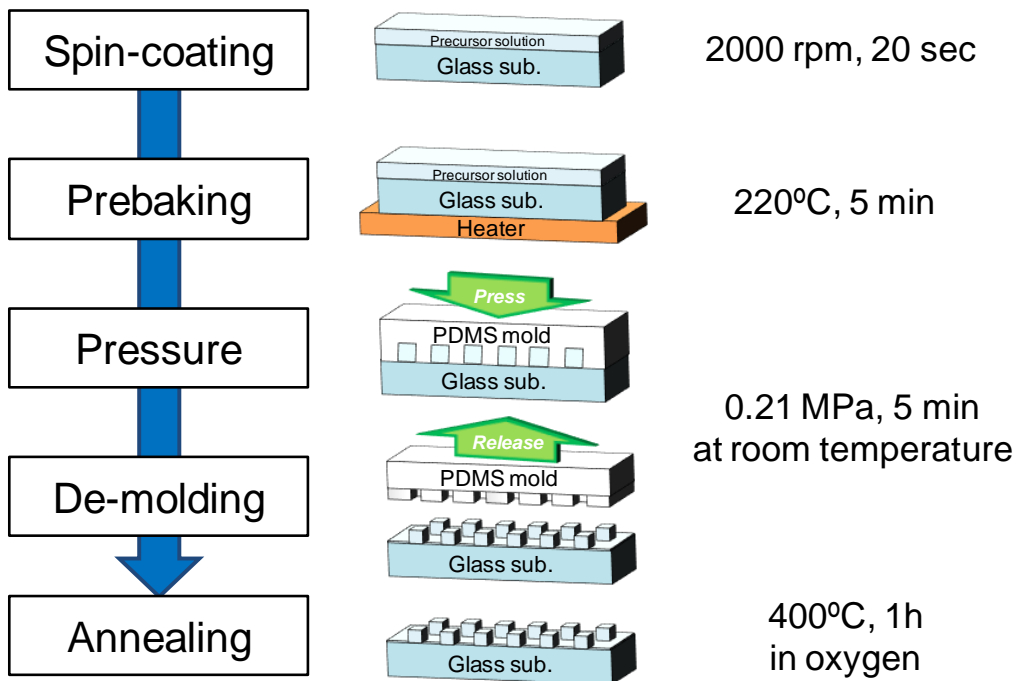


図 2.5 PDMS モールドを用いたゲル-NIL プロセスによる ZnO ナノパターンの形成

### 2.3.3 酸化亜鉛薄膜の光学バンドギャップの推定

Tauc プロットは、測定対象の膜厚、透過スペクトル、および反射スペクトル等を利用し、 $h\nu$  対  $(\alpha h\nu)^n$  ( $h$ : プランク定数,  $\nu$ : 振動数,  $\alpha$ : 吸収係数) のプロットの直線部分における外挿線より、光学バンドギャップを求める手法である[21]。ここで、 $n$  の値は測定対象となる半導体材料に依存し、直接遷移型半導体の場合は  $n=2$ 、間接遷移型半導体の場合は  $n=1/2$  となる。今回、ZnO は直接遷移型半導体のため、 $n=2$  を用いた。

プリバーク条件 220°C 5 min、焼成条件 400°C 1 hr でガラス基板上に作製した多結晶 ZnO 薄膜に対して、紫外可視 (ultraviolet visible, UV-Vis) 分光測定 (V-570, 日本分光) を行った。図 2.6 に、MOD 溶液を用いて作製した ZnO 薄膜の透過スペクトルおよび反射スペクトルを示す。この透過・反射スペクトル、および膜厚を用いて吸収係数を式(2.1)から算出し、Tauc プロットの外挿線から作製した ZnO 薄膜の光学バンドギャップを算出した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad (2.1)$$

ここで、 $d$  は測定対象の膜厚、 $R$  は反射率、および  $T$  は透過率である。なお、吸収係数算出の際には、透過スペクトルからガラス基板の影響を差し引いている。図 2.7 に、UV-Vis 分光測定装置を用いて測定した透過・反射スペクトルの結果を用いた Tauc プロットを示す。その結果、バルク ZnO のバンドギャップ  $\sim 3.37$  eV に対して[22,23]、 $3.27$  eV と近い値が得られた。この結果は、ゾルゲル溶液を用いて形成された ZnO 薄膜の光学バンドギャップ  $3.2$  eV とも近い値である[24]。

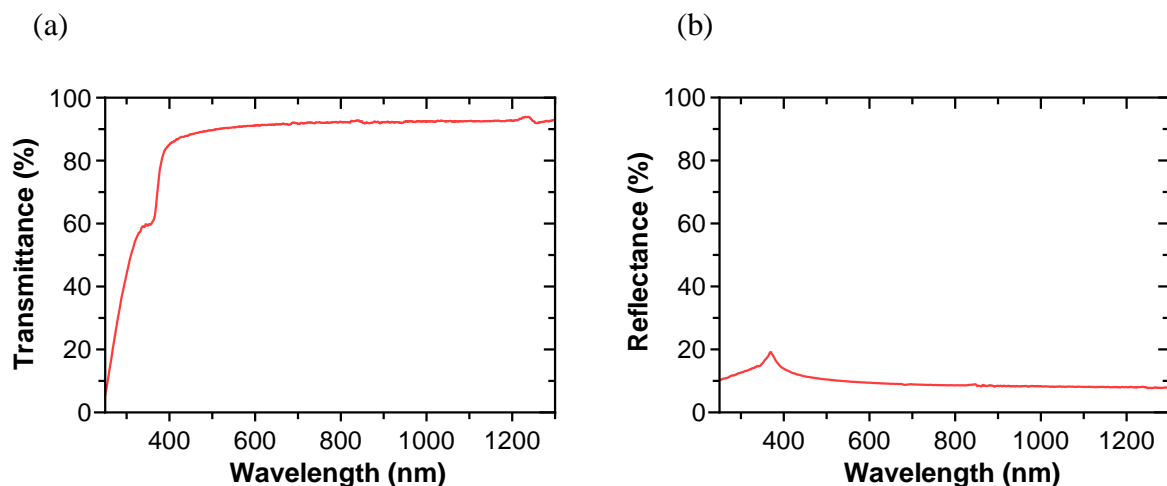


図 2.6 ガラス基板状の ZnO 薄膜の(a)透過スペクトルおよび(b)反射スペクトル

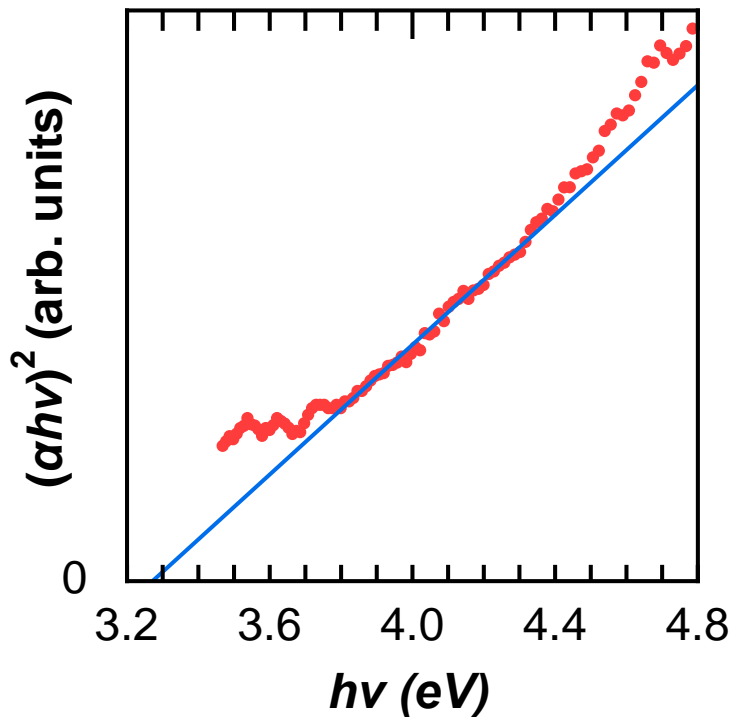


図 2.7 透過・反射スペクトル測定より算出した Tauc プロット

### 2.3.4 二次元フォトリソグラフィ結晶の構造サイズおよび収縮率の評価

ゲル-NIL プロセスに用いた PDMS モールドのナノパターンの概略図、および作製した ZnO ナノパターンの SEM 像をそれぞれ図 2.8, 図 2.9 に示す. 上面 SEM 像より, ゲル-NIL プロセスを用いることで, 周期 748 nm, 幅 244 nm の ZnO ナノパターンの形成を確認できた. また, 断面 SEM 像より, ZnO ナノパターンの高さは 195 nm であることがわかった. ここで, 形成された ZnO ナノパターンの断面が台形形状になった理由として, 使用した PDMS モールドが有するパターンが完全には垂直ではないことや, インプリントプロセス中に崩れた可能性が考えられる. これらの形状を, 本プロセスで使用した PDMS モールド(四角柱ホールパターン, 周期:750 nm, 幅:264 nm, 高さ:200 nm)と比較してサイズエラーを計算した結果を表 2.1 に示す. その結果, 本ゲル-NIL プロセスを用いて作製した ZnO ナノパターンに対する幅方向および高さ方向のサイズエラーはそれぞれ 8%, 3%であった. このことから, 本ゲル-NIL プロセスを用いることで, 従来の熱-NIL プロセスと比較して, 作製されるナノパターンのサイズエラーが大幅に改善されることが明らかになった. さらに, そのインプリント時間は従来の 60 min に対して 5 min であり, 約 1/10 と非常に短時間なプロセスとなった.

ここで, 従来プロセスよりも本プロセスの方がナノパターンのサイズエラーが改善され, さらに, 幅方向よりも高さ方向のサイズエラーがより顕著に改善されたことに

について考察する. 図 2.10 に従来の熱-NIL プロセスと本ゲル-NIL プロセスの概略図を示す. まず, 従来の熱-NIL プロセスは前駆体溶液に PDMS モールドをインプリント中に加熱するため, 溶媒が PDMS モールドを通過して揮発することでパターン収縮が生じているものと考えられる. このとき, 前駆体溶液中にはまだ十分に溶媒が残存しているため, 粘性が低い状態である. そのため, インプリント中にパターンが崩れることで高さ方向は減少し, 幅方向に充填されているものと考えられる. その結果, モールドを離型することにより, 幅方向よりも高さ方向の収縮率の方が大きくなったと考えられる. 一方, 本ゲル-NIL プロセスでは, PDMS モールドをインプリントする前に前駆体溶液中の溶媒をほとんど揮発させている. そのため, 前駆体溶液がゲル化しており, インプリント中にパターンが崩れることはなく, 離型を行ってもモールドとほぼ同等のパターンが形成されたものと考えられる. 以上のことから, 高さ方向のサイズエラーの改善が顕著であったと考えられる.

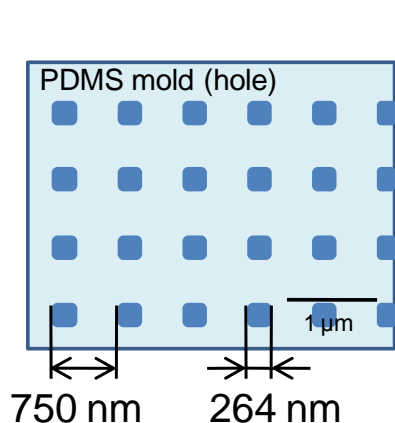


図 2.8 PDMS モールドに形成されたナノパターンの概略図

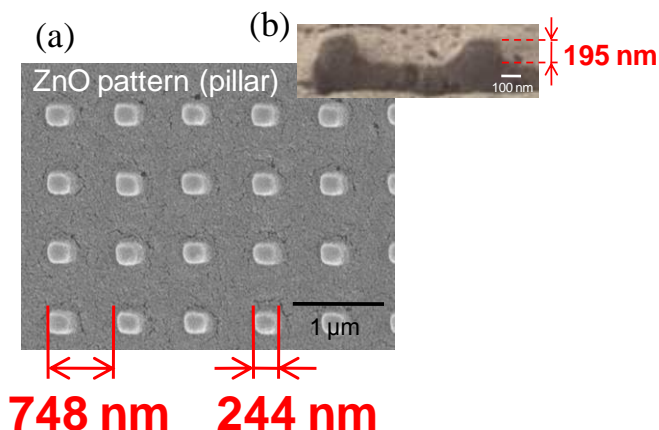


図 2.9 ゲル-NIL プロセスで作製した ZnO ナノパターンの(a)上面および(b)断面 SEM 像

表 2.1 ZnO ナノパターンの収縮率(従来プロセスの収縮率は参考文献[1]から引用)

Direction	Conventional thermal-NIL[1]	Gel-nanoimprint process
	Pattern size: 250 nm	Pattern size: 264 nm
Width	16%	8%
Height	48%	3%

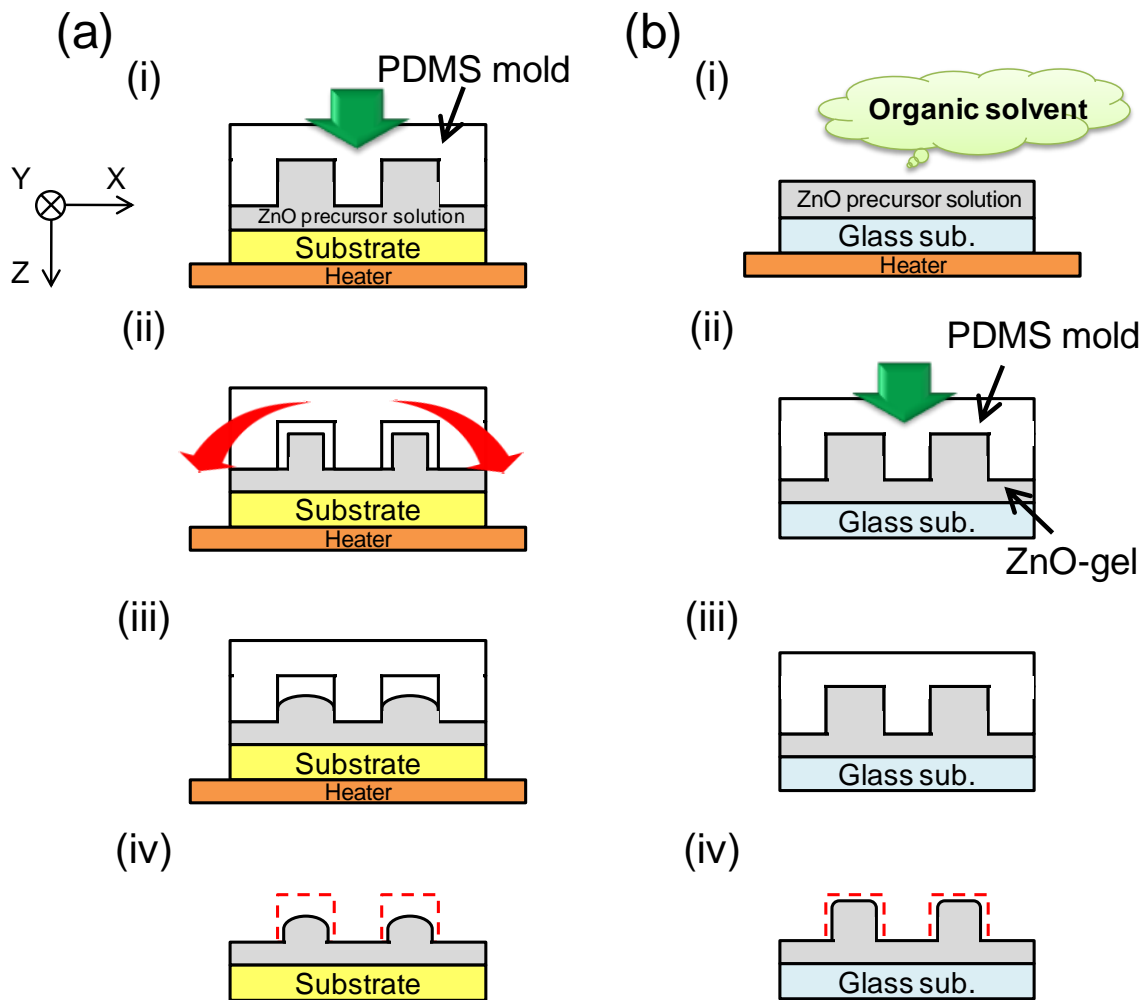


図 2.10 収縮率改善メカニズムの概略図  
 (a) 従来の熱-NIL プロセス, (b) ゲル-NIL プロセス

## 2.4 シミュレーションによる二次元フォトニック結晶の設計と評価

ZnO は EO 効果を有する材料であることから, ZnO で作製した PhC は電圧印加により屈折率を変化させることで, フォトニックバンド構造を制御することが可能である. すなわち, 特定の波長域にフォトニックバンドギャップがあり, 電圧印加により屈折率を変化させることでそのフォトニックバンドギャップが消失するような構造条件を見出すことができれば, PhC による光スイッチが実現可能である. また逆に, 電圧が印加されていない状態ではフォトニックバンドギャップが存在せず, 電圧印加によりフォトニックバンドギャップが形成されるような条件も同様である. しかしながら, そのような構造条件を実験的に見出すことは極めて難しく, シミュレーションを用いてフォトニックバンド構造を解析することが非常に重要となる.

PhC が有するフォトニックバンド構造の解析には、平面波展開法が有用である。平面波展開法は、PhC 中の電磁場と周期的に変調された誘電率をフーリエ展開してマクスウェル方程式に代入し、得られた固有値方程式を数値的に解くことでフォトニックバンド構造の解析を行っている。本研究では、平面波展開法によりフォトニックバンド構造の計算を行うシミュレーションソフトとして BandSOLVE を使用し、光スイッチを実現可能とする ZnO の 2D PhC の設計を行った。さらに、ゲル-NIL プロセスで作製した ZnO の 2D PhC についても、同様にシミュレーションモデルを作成することでフォトニックバンド構造の解析・評価を行った。

#### 2.4.1 フォトニックバンドギャップの屈折率依存性

シミュレーションソフト BandSOLVE を用いてフォトニックバンド構造を解析・評価するため、PDMS モールドのパターンが理想的に転写された場合のシミュレーションモデル(設計モデル)、および 2.3 節で作製した ZnO ナノパターンのシミュレーションモデルをそれぞれ三次元的に作成した。表 2.2 に、設計モデルおよび作製した ZnO ナノパターンモデルの各パラメータを示す。また、そのパラメータを基に作成したモデルをそれぞれ図 2.11 および図 2.12 に示す。なお、ZnO の屈折率は ZnO MOD 溶液を用いて焼成(温度：400°C，時間：1 hr，雰囲気：酸素中)した場合に得られた 1.92(波長：790 nm)とし、ZnO ナノパターン間の材料としては空気(屈折率：1.0)を定義している。ここで、一般的に 2D PhC のフォトニックバンド構造を評価する場合、ライトラインを考慮した上で解析を行う[25-27]。ライトラインより内側では、スラブ間の全反射の条件を完全に満たしており放射損失は起こらないが、外側では全反射条件を不完全にしか満たさず、伝搬しながら面外への放射が生じる。そのため、今回のシミュレーションではライトラインの内側のみのフォトニックバンド構造を評価した。

まず、設計モデルを用いてフォトニックバンド構造を解析した結果を図 2.13 に示す。その結果、規格化周波数 0.68(波長：1102 nm)付近に odd モードおよび 0.66(波長：1136 nm)付近に even モードに対してのフォトニックバンドギャップが形成されることが確認された。ここで、EO 効果を利用した光スイッチ応用を目指す場合には、EO 効果により屈折率を変化させることによって生じるフォトニックバンドギャップ、もしくは屈折率変化によって消失するフォトニックバンドギャップが必要となる。そこで、ZnO の屈折率を 1.92~1.98 と変化させた場合のフォトニックバンド構造の解析を行い、それぞれ比較を行った。その結果、屈折率が 1.92 または 1.93 では前述の 2 つのフォトニックバンドギャップしか見られなかったが、図 2.14 に示すように屈折率を 1.94 にすることで 0.48 付近(波長：1563 nm)に新たなフォトニックバンドギャップの形成が確認できた。また、ZnO の屈折率を 1.95~1.98 の場合にも同様に新たなフォトニックバンドの形成が確認された。2.3 節に示したゲル-NIL プロセスでは、この結果を基にして作製した PDMS モールドを使用している。

しかしながら、NIL プロセスを用いて PDMS モールドに完全に一致するナノパターンの形成は非常に難しい。そのため、作製した ZnO ナノパターンのシミュレーション

モデルにおいても、同様に ZnO の屈折率を 1.92~1.98 と変化させた場合のフォトニックバンド構造の解析を行った。その結果、図 2.15 に示すように規格化周波数 0.7(波長：1071 nm)付近に odd モードおよび 0.675(波長：1111 nm)付近に even モードのフォトニックバンドギャップは存在するものの、図 2.16 に示すように屈折率を変化させてもフォトニックバンド構造はあまり変化しないことがわかった。このことから、今回ゲル-NIL プロセスにより作製した ZnO の 2D PhC は光スイッチとしての特性を示さないことが明らかになった。

表 2.2 設計モデルと作製した ZnO ナノパターンモデルのパラメータ

Parameter	Designed nano-pattern	Nano-pattern fabricated by gel-nanoimprint process
Period [nm]	750	748
Upper base [nm]	264	180
Lower base [nm]	264	244
Height [nm]	200	195
Refractive index of ZnO	1.92	1.92

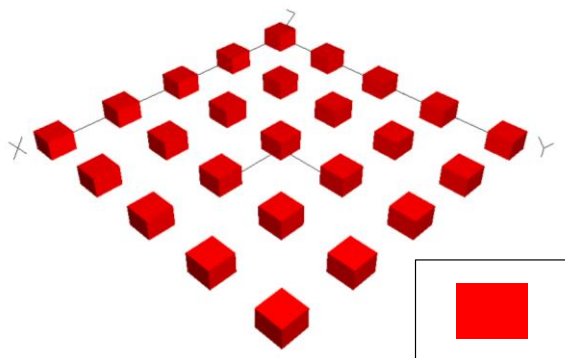


図 2.11 設計モデル(赤い部分が ZnO), 挿入図は断面図を示す

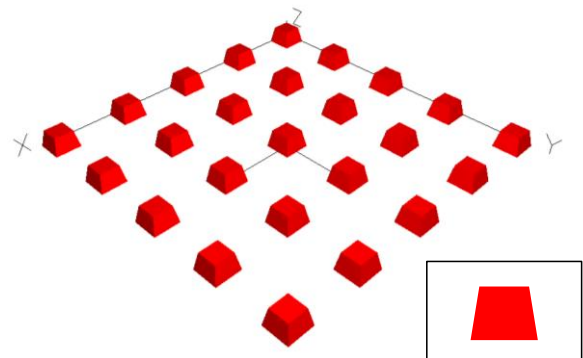


図 2.12 作製した ZnO ナノパターンモデル(赤い部分が ZnO), 挿入図は断面図を示す



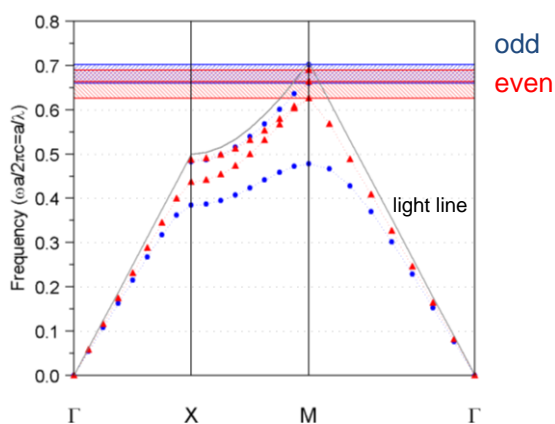


図 2.13 設計モデルのフォトニックバンド構造(屈折率：1.92)

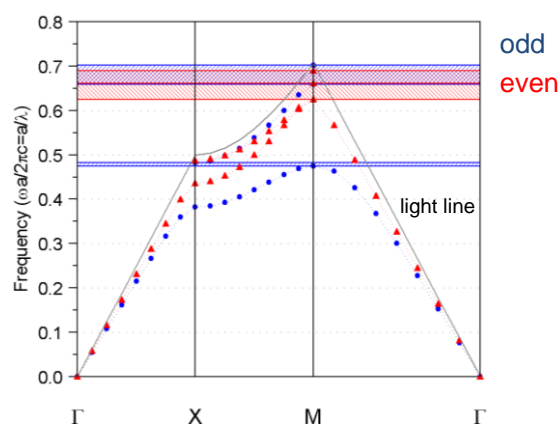


図 2.14 理想モデルのフォトニックバンド構造(屈折率：1.94)

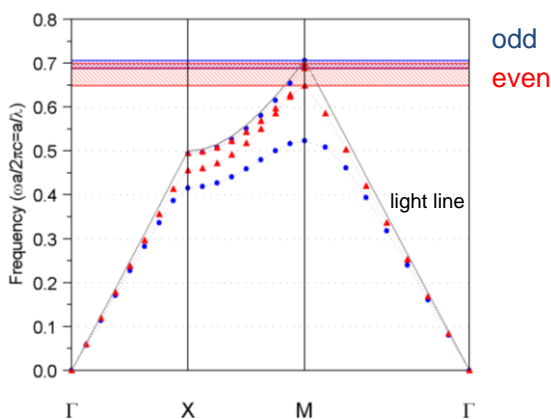


図 2.15 作製した ZnO ナノパターンモデルのフォトニックバンド構造 (屈折率：1.92)

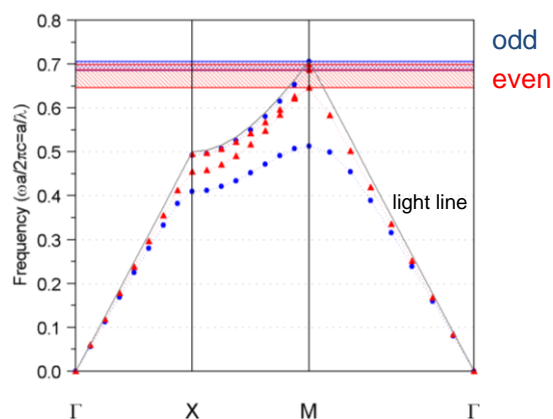


図 2.16 作製した ZnO ナノパターンモデルのフォトニックバンド構造 (屈折率：1.98)

## 2.4.2 フォトニックバンドギャップのナノ構造体形状依存性

ゲル-NIL プロセスにより作製した ZnO PhC が、光導波路としてだけではなく光スイッチとしての特性を示すようにするため、ナノパターンの高さを固定し、幅および周期を変化させてそれぞれフォトニックバンド構造の解析を行った。ここで、2.3 節よりゲル-NIL プロセスを用いて作製した ZnO ナノパターンは直方体ではなく台形になってしまうことが確認された。また、その上底と下底の比率は SEM 観察により上底：下底=0.734：1 であることがわかった。そのため、その比率を固定しつつ下底を 200~288 nm、周期を 648~848 nm と変化させ、それぞれのフォトニックバンド構造を解析するとともに、屈折率を 1.92~1.98 へと変化させることで光スイッチへと応用可能なナノ構造体形状を検討した。

その結果、下底 200 nm、周期 798 nm にした場合の ZnO ナノパターンにおいて、屈

折率を 1.95 以上にすることで光スイッチとしての特性が確認できた。屈折率が 1.92 の場合と 1.95 の場合に得られた odd モードのフォトニックバンド構造を、それぞれ図 2.17 および図 2.18 に示す。屈折率が 1.92 の場合にはフォトニックバンドギャップが形成されていないのに対して、屈折率が 1.95 の場合には 0.705(波長：1063 nm)付近に odd モードのフォトニックバンドが新たに形成されることが確認された。そのため、電圧を印加していない場合には波長 1063 nm 近傍の入射光が伝搬され、屈折率が 1.95 となるような電圧を印加することで光伝搬が阻止されるため ON/OFF 状態を実現でき、光スイッチとして駆動させることが可能とある。また、その規格化周波数の範囲は 0.70~0.71 であり、これを波長に換算すると 1056~1071 nm である。この波長範囲に含まれる光源には波長 1064 nm のレーザーがあり、非常に汎用性が高く安価なことから、さまざまなアプリケーションへの展開が期待される。以上のことから、本ゲル-NIL プロセスを用いて、光スイッチとして応用可能な ZnO の 2D PhC を作製するために必要となる PDMS モールドを、2.3 節で得られた収縮率から求めた。その結果、周期 800 nm、幅 216 nm、高さ 200 nm のナノパターンが形成された PDMS モールドが最適であることが示唆された。

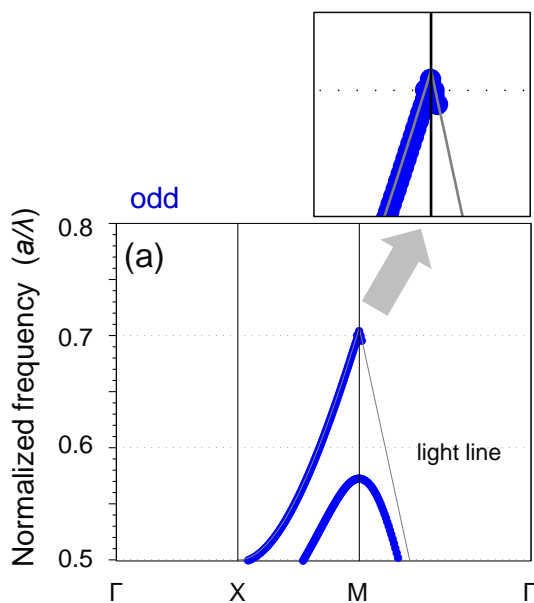


図 2.17 下底 200 nm、周期 798 nm にした場合の ZnO ナノパターンモデルの odd モードのフォトニックバンド構造 (屈折率：1.92)

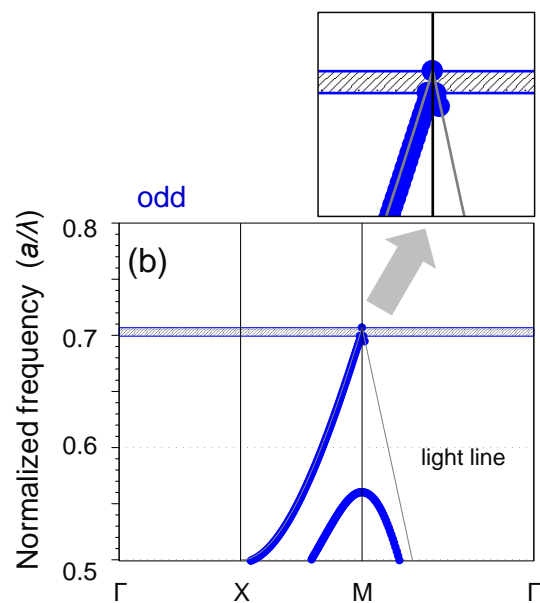


図 2.18 下底 200 nm、周期 798 nm にした場合の ZnO ナノパターンモデルの odd モードのフォトニックバンド構造 (屈折率：1.95)

## 2.5 まとめ

本章では、ゲル-NIL プロセスを用いて高精度な ZnO の 2D PhC を作製するとともに、シミュレーションによりライトマネジメントデバイスとして適用可能な光学特性を有するナノパターン構造について考察を行った。

まず、SAM 膜を形成した Si のマスターモールドを利用し、ゴム硬さの高い PDMS を使用することでインプリント中にナノパターンの変形が抑制された PDMS を作製した。また、プリベーク条件 220°C 5 min, 焼成条件 400°C 1 hr でガラス基板上に作製した MOD 溶液による ZnO 薄膜に対して透過・反射スペクトル測定を行い、Tauc プロットよりその光学バンドギャップを 3.27 eV と推定した。

つぎに、PDMS モールドを用いたゲル-NIL プロセスにより ZnO の 2D PhC を作製し、その形状を評価した。その結果、従来の熱-NIL プロセスと比較して、作製されるナノパターンのサイズエラーが大幅に改善された。さらに、そのインプリント時間は従来の約 1/10 であり、高スループットで高精度なパターンングを実証した。さらに、ナノパターンの幅方向よりも高さ方向の方がサイズエラーの改善が顕著であったことについて考察し、ゲル-NIL プロセスではプリベークにより前駆体溶液の粘性が高くなることで、インプリント中にパターンが崩れなかったためではないかと考えた。

フォトニックバンド構造を解析するためにシミュレーションソフト BandSOLVE を使用し、設計モデルおよび作製した ZnO の 2D PhC の評価を行った。しかしながら、屈折率を変化させることでフォトニックバンドギャップが新たに形成されることから光スイッチとして適用可能である設計モデルに対して、作製した ZnO の 2D-PhC にはその特性が見られなかった。そこで、ZnO ナノパターンの形状と周期を変化させてフォトニックバンド構造を解析することで光スイッチとして機能する条件を検討した。その結果、屈折率を変化させることで波長 1063 nm 付近にフォトニックバンドギャップが形成される形状・周期条件を見出すことができ、汎用性が高く安価な波長 1064 nm のレーザーの適用可能範囲であることが示唆された。

本研究により得られた結果により、ゲル-NIL プロセスを用いることで光スイッチとして応用可能な ZnO の 2D PhC を作製可能であることを示した。さらに、光スイッチが駆動するために ON/OFF 状態を実現する光の波長が赤外線であることから、透明フレキシブルディスプレイへも適用可能である。

## 参考文献

- [1] K.-Y. Yang, K.-M. Yoon, K.-W. Choi, and H. Lee, *Microelectron. Eng.*, **86**, 2228 (2009)
- [2] K.-M. Yoon, K.-Y. Yang, and H. Lee, *Thin Solid Films*, **518**, 126 (2009)
- [3] J. S. Seo, J.-H. Jeon, Y. H. Hwang, H. Park, M. Ryu, S.-H. K. Park, and B.-S. Bae, *Sci. Rep.* **3**, 2085 (2013)
- [4] M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, *Nano Lett.*, **5**, No.9, 1716 (2005)
- [5] S. Dasgupta, R. Kruk, N. Mechau, and H. Hahn, *ACS Nano*, **5**, No.12, 9628 (2011)
- [6] R. J. Deokate, A. D. Adsool, N. S. Shinde, S. M. Pawar, and C. D. Lokhande, *Energy Procedia*, **54**, 627 (2014)
- [7] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 583 (2009)
- [8] X. Wang, O. Larsson, D. Platt, S. Nordlinder, I. Engquist, M. Berggren, and X. Crispin, *Sens. Actuators B*, **166**, 556 (2012)
- [9] M. Ichiki, R. Maeda, Y. Morikawa, Y. Mabune, T. Nakada, and, K. Nonaka, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 395 (2004)
- [10] M. Ohmukai, T. Nakagawa, M. Kamano, and N. Uehara, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **2**, 41 (2014)
- [11] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nat. Protoc.*, **5**, No.3 491 (2010)
- [12] N. Koo, M. Bender, U. Plachetka, A. Fuchs, T. Wahlbrink, J. Bolten, and H. Kurz, *Microelectron. Eng.* **84**, 904 (2007)
- [13] T. Yamashita, and M. Morita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26**, No.1, 133 (2013)
- [14] K. Funakoshi, C. Tadokoro, I. T. Clark, T. Okawa, J. Taniguchi, and S. Sasaki, *Microelectron. Eng.*, **141**, 150 (2015)
- [15] 張敏, 奈良先端科学技術大学院大学 修士論文, (2012)
- [16] M. Okada, M. Maeda, S. Shimatani, S. Otaka, and S. Matsui, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 65 (2010)
- [17] K. Kobayashi, S. Kudo, H. Hiroshima, S. Matsui, and M. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 06GK02 (2011)
- [18] M. Bender, U. Plachetka, J. Ran, A. Fuchs, B. Vratzov, H. Kurz, T. Glinsner, and F. Lindner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 3229 (2004)
- [19] Y. S. Kim, K. Y. Suh, and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2285 (2001)
- [20] Y. Kang, M. Okada, C. Minari, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 06GL13 (2010)
- [21] J. Tauc, *Phys. Status, Solidi.*, **15**, 627 (1966)
- [22] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *Am. Inst. Phys.*, **84**, No.7, 3912 (1998)
- [23] V. A. Karpina, V. I. Lazorenko, C. V. Lashkarev, V. D. Dobrowolski, L. I. Kopylova, V. A. Baturin, S. A. Pustovoytov, A. J. Karpenko, S. A. Eremin, P. M. Lytvyn, V. P.

- Ovsyannikov, and E. A. Mazurenko, *Cryst. Res. Technol.*, **39**, No.11, 980 (2004)
- [24] W. R. Saleh, N. M. Saeed, W. A. Twej, and M. Alwan, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **2**, 11 (2012)
- [25] S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve, and D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 8, 5751 (1999)
- [26] E. Chow, S. Y. Lin, S. G. Johnson, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, J. R. Wendt, G. A. Vawter, W. Zubrzycki, H. Hou, and A. Alleman, *Nature*, **407**, 983 (2000)
- [27] W. Bogaerts, P. Bienstman, Dirk Taillaert, R. Baets, and D. D. Zutter, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **13**, No. 6, 565 (2001)

# 第 3 章 Proximity field nanopatterning プロセス による三次元ナノ周期構造体の形成

## 3.1 はじめに

第 2 章では、新規ゲル-NIL プロセスにより 2D PhC を作製し、その構造サイズ評価およびシミュレーションによる光学特性評価を実施した。ナノ周期構造体の種類は構造の形状によって、1D, 2D, および 3D に分けられるが、構成する材料や応用先によって必要とされる構造の次元が変わってくる。特に、PhC においては完全な光制御のために 3D 構造体作製も進んできている[1-9]。また、PnC においても 2D よりも 3D 構造の方がより高い性能をもつことを示すシミュレーション結果も報告されている[10]。今回のゲル-NIL において、NIL プロセスはハンコを押す要領で簡便にナノ周期構造体を作製可能であるが、それを 3D 構造に拡張することは原理上難しい。そこで第 3 章では、NIL プロセスとは異なる非真空プロセスを用いた手法に着目し、3D ナノ周期構造体の作製を目的とする。

1.3 節では、高真空プロセスを要さない 3D ナノ周期構造体の作製手法として、レーザーを用いた各種プロセスを例に挙げた。それらのレーザープロセスではレーザーの光軸および位相差を厳密に制御し、複数本のレーザー光を精度良く操作することで 3D 周期構造体の形成を実現している[6,11-17]。そのため、レーザー光の制御を目的とした複雑な光学系構築や、レンズ、偏光板、およびミラーなど多数の光学素子の高精度な調整を必要とすることがレーザープロセス導入の敷居を上げている。一方、コロイド粒子の自己組織化を用いた 3D 周期構造体の形成は、必要となるコロイド粒子(ポリスチレンやシリカなど)の懸濁液を調製することで、溶媒蒸発法、沈殿法および基板引き上げ法など、比較的容易なプロセスによりコロイド結晶膜を作製可能である[3,4,18-21]。また、コロイド粒子の直径を変更することで、形成されるコロイド結晶膜の構造サイズを変化させることができる。しかしながら、コロイド結晶膜はほとんどの場合最密充填構造をとることになり、3D PhC や 3D PnC 応用に向けて結晶構造・構造サイズの自由度が低いことが欠点として挙げられる。

本研究では、2D 周期構造体を表面に有する PSM を利用したレーザープロセスである、プロキシミティフィールドナノパターニング(proximity field nanopatterning, PnP)プロセス[22-32]による 3D ナノ周期構造体の作製を行う。PnP プロセスはレーザーを用いたプロセスであるものの、PSM を介したレーザー光が回折・干渉効果により特異な光強度分布になることを利用したプロセスであり、光学系は非常に単純な構成となる。さらに、設計値の異なる PSM を使用することで簡便に周期構造を変更でき、感光性材料の吸収係数を高くすることで階層的な構造サイズを有する 3D 構造体作製に関する報告もある[30]。本研究では、波長 355 nm の UV レーザーを用いてレーザーシステ

ムを構築し，ポジ型およびネガ型の感光性樹脂に対して 3D ナノ周期構造体を形成することで，3D PhC および 3D PnC 応用を目指した PnP プロセスの確立に向けて，プロセス条件の検討を行った．本プロセスを用いた 3D ナノ周期構造体作製プロセスの概略図を図 3.1 に示す．

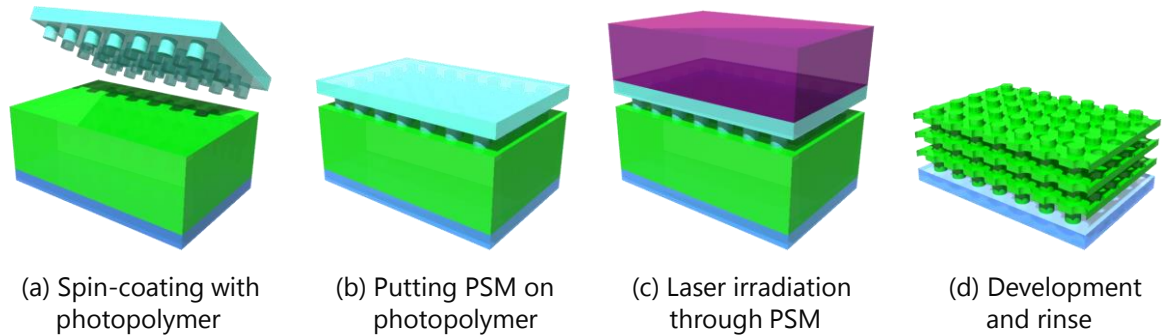


図 3.1 PnP プロセスを用いた 3D ナノ周期構造体作製プロセスの概略図

## 3.2 Proximity field nanopatterning プロセスの原理および

### 有効深さの推定

PnP プロセスは，位相シフトリソグラフィをベースとしたプロセスとして S. Jeon, J. A. Rogers らによって開発され[22]，2004 年に初めて PnP プロセスによる 3D ナノ周期構造体の作製が報告された．従来の位相シフトリソグラフィは，PSM を利用して部分的にレーザーの位相差を形成し，それで生じた光強度分布を用いた 2D 周期構造体の作製が主な応用先であった[33–36]．3D 周期構造体の作製については，PSM からより離れた光強度分布の領域および吸収係数が低い感光性樹脂を使用したプロセスであり，一度のレーザー照射で簡便に形成可能であることが特長である．

PnP プロセスで利用される PSM を介した三次元的な光強度分布の形成は Talbot 効果としてよく知られており[37–40]，それを理解することで形成される感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体の構造サイズを予測することができる．本来 Talbot 効果は，可干渉光(レーザー光など)が回折格子(PSM など)を透過して特定の距離だけ伝播したときに，回折格子と同じ周期の強度パターン(自己像)を形成する現象であり，X 線位相イメージングに向けた干渉計にも応用されている[39,40]．その特定の距離(Talbot 距離)  $Z_T$  は(3.1)式で与えられ，媒質中の可干渉光の波長  $\lambda_{\text{mid}}$  は(3.2)式で表される[41]．

$$Z_T = \frac{\lambda_{\text{mid}}}{1 - \sqrt{1 - (\lambda_{\text{mid}}/p)^2}} \cong \frac{2p^2}{\lambda_{\text{mid}}} \quad (\text{when } \lambda_{\text{mid}}/p \text{ is small}) \quad (3.1)$$

$$\lambda_{\text{mid}} = \lambda_0/n_m \quad (3.2)$$

ここで、 $\lambda_0$ は自由空間における可干渉光の波長、 $n_m$ は媒質の屈折率、 $p$ は回折格子の周期である。(3.1)式より、同一のレーザー波長および媒質を用いた場合、回折格子の周期を変化させることで、レーザーの進行方向、ひいてはPnPプロセスにおいて感光性樹脂の膜厚方向における周期構造サイズを変更可能であることが考えられる。なお、面内方向については回折格子の周期をそのまま継承した周期構造サイズとなる。

3D ナノ周期構造体作製のためのPnPプロセスにおいて、加工対象である感光性樹脂がどのくらいの膜厚まで許容なのか推定することは、今後のプロセス発展のためにも重要である。本研究では、一般的な回折格子方程式を基にPnPプロセスによる3D ナノ周期構造体作製の有効深さを推定する。まず、PSMの模式図を図3.2に示し、この理論計算の前提条件を以下にまとめる。

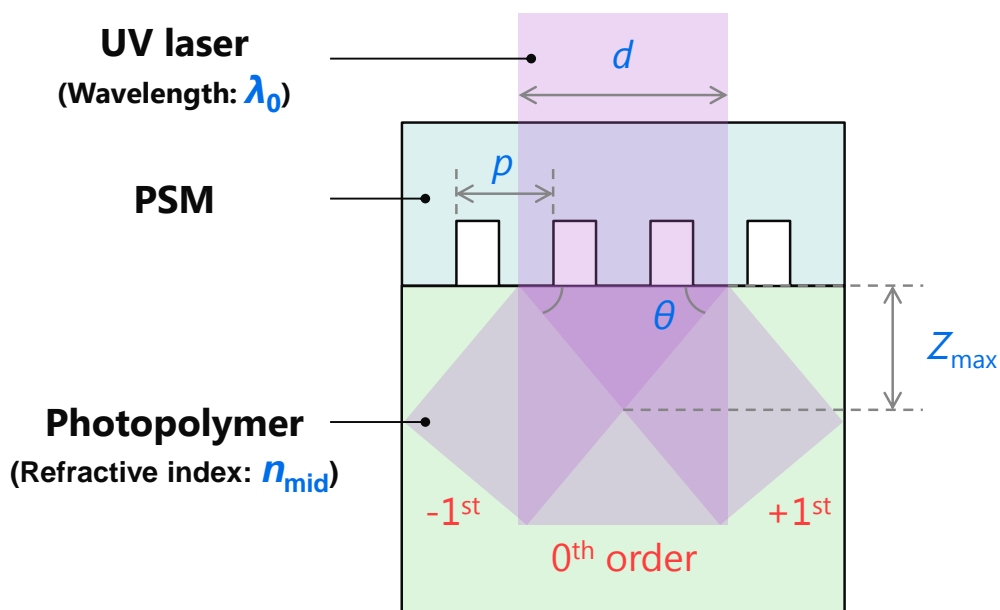


図 3.2 PSM および 0, +1, -1 次回折光の模式図

- I. レーザーのビーム径  $d$  は PSM のパターン形成部分よりも小さい
- II. PSM による光の回折は、PSM のパターン先端部で生じる
- III. 下層の感光性樹脂の屈折率分布は一様である
- IV. PSM のパターンと感光性樹脂の表面は等角接触している
- V. 求める有効深さは、最も深い部分を示す

PnP プロセスにおける三次元的な光強度分布の形成は、0 次回折光、+1 次回折光、および -1 次回折光の寄与が大きく [28], 図 3.1 に示したようにそれら三つの回折光が重なる部分で干渉効果により特異な光強度分布になる。そのため、0 次回折光、+1 次回折光、および -1 次回折光の解析を行った。ここで、0 次回折光の進行方向は入射光進行方向と同じであり、0 次回折光と +1 または -1 次回折光がなす角(回折角)を  $\theta$  と定義し、透過型回折格子における条件式を(3.3)式に示す。



$$p \sin \theta = m\lambda_{\text{mid}} \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.3)$$

回折角  $\theta$  を求めるために(3.3)式を変形すると(3.4)式となり、三平方の定理を用いて0, +1, および-1 次回折光の三つが重なる領域の最も深い部分  $Z_{\text{max}}$  は、(3.5)式で導出することができる。

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_{\text{mid}}}{p} \right) \quad (3.4)$$

$$Z_{\text{max}} = \sqrt{\left( \frac{d}{2 \cos \theta} \right)^2 - \frac{d^2}{4}} \quad (3.5)$$

(3.4), (3.5)式より、感光性樹脂に一般的なネガ型レジストの SU-8 (屈折率 1.66@355 nm)を用いた場合、最も深い部分  $Z_{\text{max}}$  は 5.04 mm と推定した。なお、この値は PnP プロセスにおいて UV レーザーを用いた場合の理論上の最大値であり、実際に構造が形成可能な領域は感光性樹脂の吸収係数および光強度分布のコントラスト比の影響により短くなることに留意が必要である。

### 3.3 Proximity field nanopatterning ナノパターニングシステムの構築

PnP プロセスにおいて、感光性樹脂に露光するためのレーザーシステム、および 3D 光強度分布を形成する PSM は、3D ナノ周期構造体作製のためのキーコンポーネントである。本研究では、まず光学シミュレーションを用いることで、PSM を介したレーザー光が周期的になるような PSM の設計指針を示す。また、UV レーザーを用いたレーザーシステムを構築することで実際に感光性樹脂に対して 3D ナノ周期構造体の形成およびプロセス条件の検討を行う。

#### 3.3.1 レーザー照射システムの構築

PnP プロセスは感光性樹脂に対して PSM を介した UV レーザー照射により 3D ナノ周期構造体を形成することから、まずはレーザー照射システムが必要となる。本研究では、表 3.1 に示す性能のピコ秒レーザー(STV-01E-100, TeemPhotonics)を使用した。PnP プロセスでは、PSM を設置したサンプルの上から垂直なレーザー照射が要求される。本レーザーシステム構築において、光軸調整の容易さおよび光学素子での照射強度の低減を抑制するため、防振台表面に対して垂直にプレート(12×24 インチ)を固定し、そのプレートにレーザー・各光学素子を取り付けることで、使用する光学素子の数を減らした。構築した UV レーザー照射システムの写真を図 3.3 に示す。ベースとなるプレートに取り付けたその他の光学素子の役割は以下の通りである。また、図 3.3 のレーザーシステムにおいて、ゴニオステージ上でのレーザースポットの写真を図 3.4 に示す。なお、レーザースポットの形状は水晶波長板を通過した際にホルダー空

隙部の形を継承している.

表 3.1 使用した UV レーザー光源の基本仕様

<b>Dimensions</b>	186 mm x 60 mm x 36 mm
<b>Wavelength</b>	355 nm
<b>Repetition rate</b>	4 kHz
<b>Pulse width (FWHM)</b>	<0.4 ns
<b>Polarization</b>	Linear
<b>Output energy</b>	>1 $\mu$ J

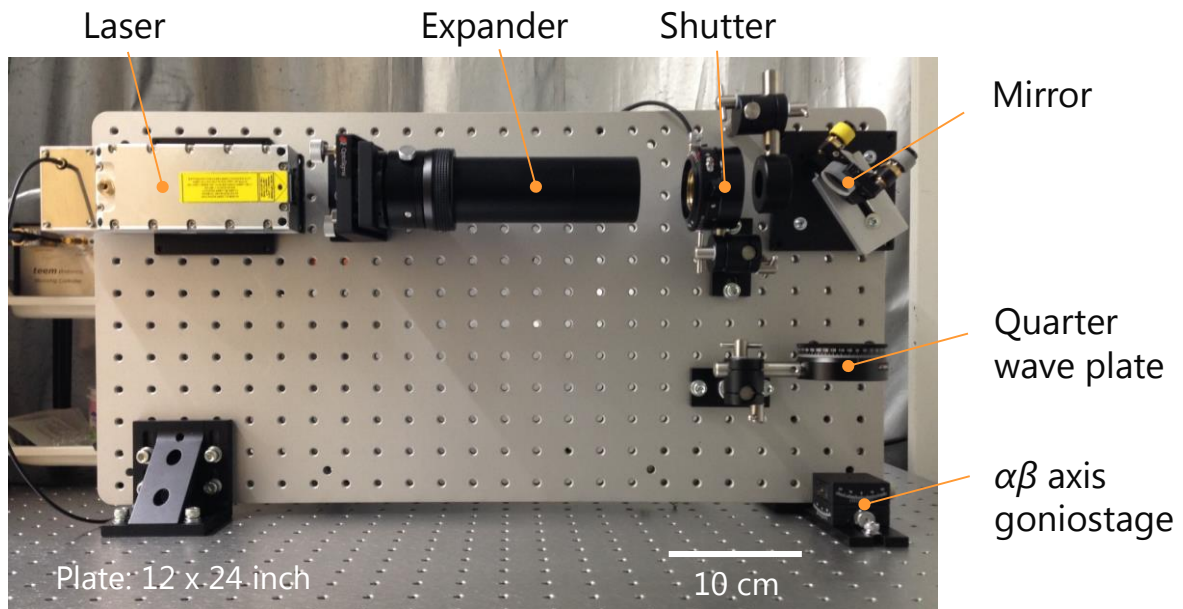


図 3.3 構築した UV レーザー照射システム

- I. エキスパンダー(倍率 10 倍) : ビーム径(照射面積)の拡大
- II. シャッター : 照射時間(照射エネルギー)の制御
- III. ミラー : サンプルステージ直上への光軸変更
- IV. 水晶波長板 : 直線偏光から円偏光へ
- V.  $\alpha\beta$  軸ゴニオステージ : レーザー照射角度の制御

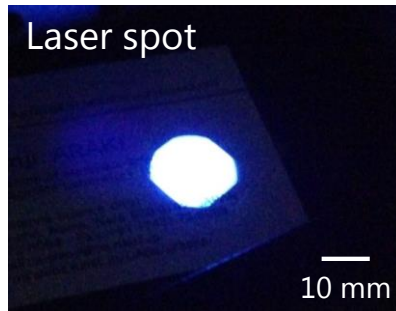


図 3.4 ゴニオステージ上でのレーザースポット(名刺をかざすことで視認可)

### 3.3.2 光学シミュレーションによる位相シフトマスクの設計

3.2 節で述べたように, PnP プロセスにおいて形成される 3D ナノ周期構造体の構造サイズは, PSM が有するナノパターンの設計値に大きく依存する. 面内方向の周期構造については PSM の構造サイズを引き継ぎ, 膜厚方向の周期構造については(3.1)式で導出される Talbot 距離となる. このことから, PSM が有するナノパターンの周期  $p$  のみに着目すれば, 周期  $p$  を大きくすることで Talbot 距離は長くなり, 周期  $p$  を小さくすることで短くなる. 本研究では, 形成される周期構造体の予測および光強度分布が三次元的になることを確認するため, 光学シミュレータ DiffractMOD (Synopsys)を使用した. DiffractMOD は厳密結合波解析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)法をベースにしたシミュレータであり, 主に回折光学素子, サブ波長の周期的な構造および PhC などの解析のために使用されている[42,43].

まず, 2.3 節で作製した PDMS を用いた場合に生じる三次元的な光強度分布を確認するため, 図 3.5 に示すようなモデルを作成し解析を行った. 各シミュレーションパラメータの設定値を表 3.2 に示す.

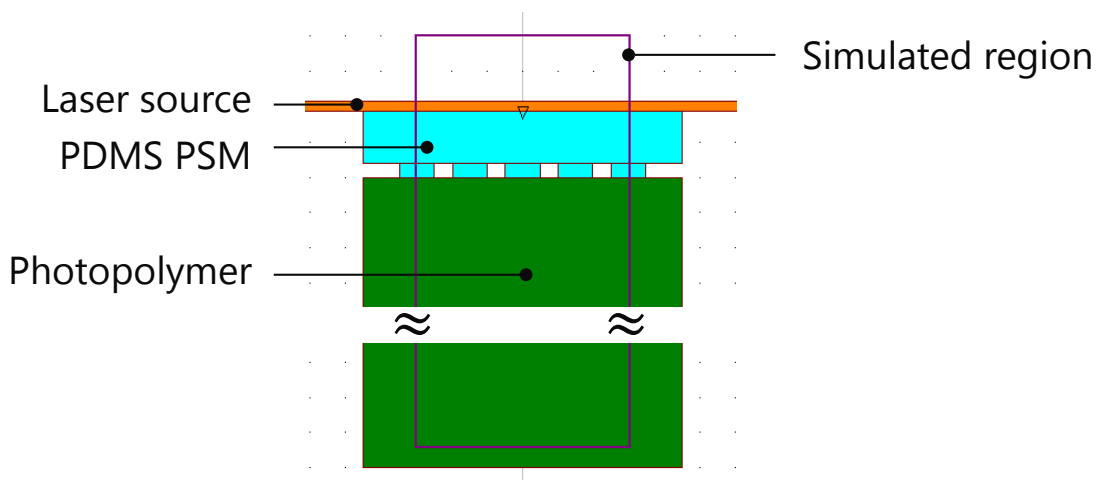


図 3.5 DiffractMOD 上で作成したモデル

表 3.2 使用した主なシミュレーションパラメータ

Parameters	Values
<b>Background</b>	
Refractive index, $n_{\text{air}}$	1.0 (Air)
<b>Laser source</b>	
Wavelength, $\lambda_0$	355 nm
<b>PSM</b>	
Refractive index, $n_p$	1.4 (PDMS)
Period, $p$	750 nm
Width, $w$	486 nm
Height, $h$	200 nm
<b>Photopolymer</b>	
Refractive index, $n_{\text{mid}}$	1.66 (SU-8)
Thickness, $h_{\text{mid}}$	10 $\mu\text{m}$
<b>Simulated region</b>	
Width, $w_{\text{domain}}$	3 $\mu\text{m}$
Height, $h_{\text{domain}}$	11.7 $\mu\text{m}$

図 3.5 のモデルおよび表 3.2 の条件で PnP プロセスにおける光強度分布をシミュレーションした結果, 図 3.6 に示すような解析結果が得られた. その結果, 2.3 節で作製した PDMS の PSM (四角柱凹パターン, 周期: 750 nm, 幅: 264 nm, 高さ: 200 nm, 配列: 正方格子) を使用することで, 屈折率が 1.66 の感光性樹脂内に三次元的な光強度分布を形成することがわかった. また, シミュレーション結果の画像から読み取った Talbot 距離は(3.1)式で算出した  $Z_T = 5.15 \mu\text{m}$  と一致することを確認した. また, PSM の周期  $p$  を大きくした場合,  $p = 1.5 \mu\text{m}$  以上になると感光性樹脂(膜厚 10  $\mu\text{m}$ )の最表面から基板界面まで膜厚方向に一直線の光強度分布となった. この状態は, ガラス板に Cr 膜でパターンを形成されたマスクを用いたフォトリソグラフィと同じであり, 表面にナノパターンを有する透明な PDMS を用いた場合でもコントラスト比によってはフォトリソグラフィを再現できることを示唆する結果となった.

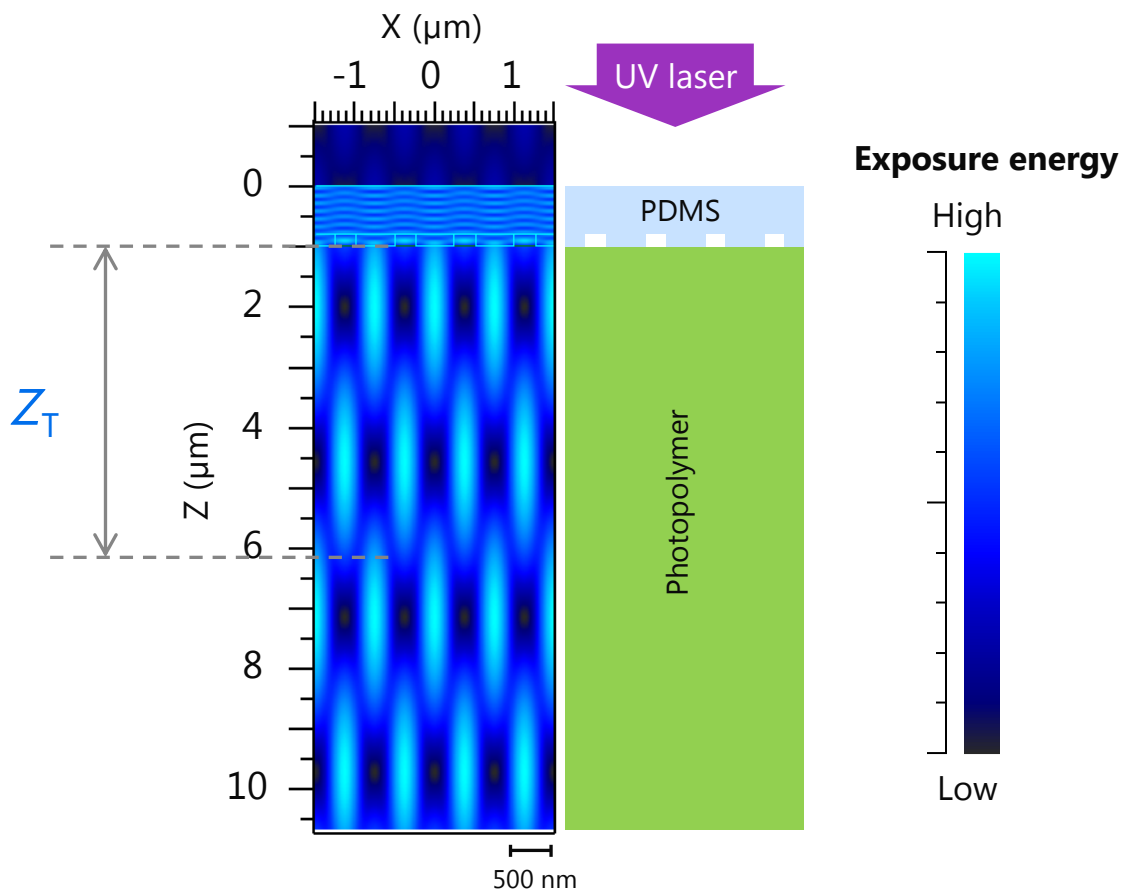


図 3.6 表 3.2 の条件で得られた光強度分布の解析結果および構造の概略図

### 3.4 三次元周期構造の作製およびプロセス条件の検討

2.3 節で示した手法と同じ手順で作製した PDMS を PSM(四角柱凹パターン, 周期: 750 nm, 幅: 264 nm, 高さ: 200 nm)として利用し, 3.3 節で構築したレーザー照射システムを用いて, ポジ型・ネガ型の感光性樹脂に対して 3D ナノ周期構造体の作製を実施する.

#### 3.4.1 ポジ型レジストに対する三次元周期構造の形成

PnP プロセスによる 3D 周期構造体作製のため, 薄膜トランジスタ(thin film transistor, TFT)作製のためのフォトリソグラフィで一般的に使用されるポジ型レジスト(AZ P4210, MERCK)を使用した. まずアセトン, エタノールを用いて 5 min ずつ超音波洗浄を行い, 超純水(ultrapure water, UPW)でリンス後窒素ブローにより乾燥させたガラス基板に AZ P4210 を塗布し, 300 rpm 3 sec, 3000 rpm 17 sec の条件でスピコートした. スピコート後の膜厚は $\sim 2 \mu\text{m}$ であった. つぎに, ホットプレートで  $100^\circ\text{C}$  2

min のプリベークを行い、PDMS の PSM を介したレーザー照射を行った。レーザー強度は、サンプルを設置するステージ上で  $2.48 \text{ mW/cm}^2$  であることをパワーメーター (843-R, Newport) で測定した。その後、水酸化テトラメチルアンモニウム (tetramethylammonium, TMAH) ベースの現像液 (AZ 300MIF, MERCK) に 90 sec 浸漬することでレーザーが照射された部分を溶解させ、最後に UPW でリンスした。

図 3.7 に、レーザー照射時間を 20, 40, 60 sec と変化させた場合に形成された周期構造の鳥瞰 SEM 像を示す。その結果、レーザー照射時間が 20 sec の場合は感光性樹脂の最表面にのみ 2D 構造体の形成が確認でき、40 sec の場合はガラス基板界面まで構造が形成されている部分はあるものの、構造形成部と溶解部が不鮮明な構造である。これらは、照射エネルギーが十分でなかったために生じたと考えられる。一方、60 sec のサンプルでは膜厚は均一ではないが明瞭な周期構造体が確認できた。その構造モデルは、図 3.8(a) に示すように 2D ナノ周期構造体が膜厚方向に積み上げられた構造であることが考えられる。これは、感光性樹脂の屈折率を 1.69 にした場合の光強度分布に関するシミュレーション結果で見られる分布と一致し(図 3.8(b))、今回使用した PDMS が PnP プロセスの PSM として機能することを示唆する。

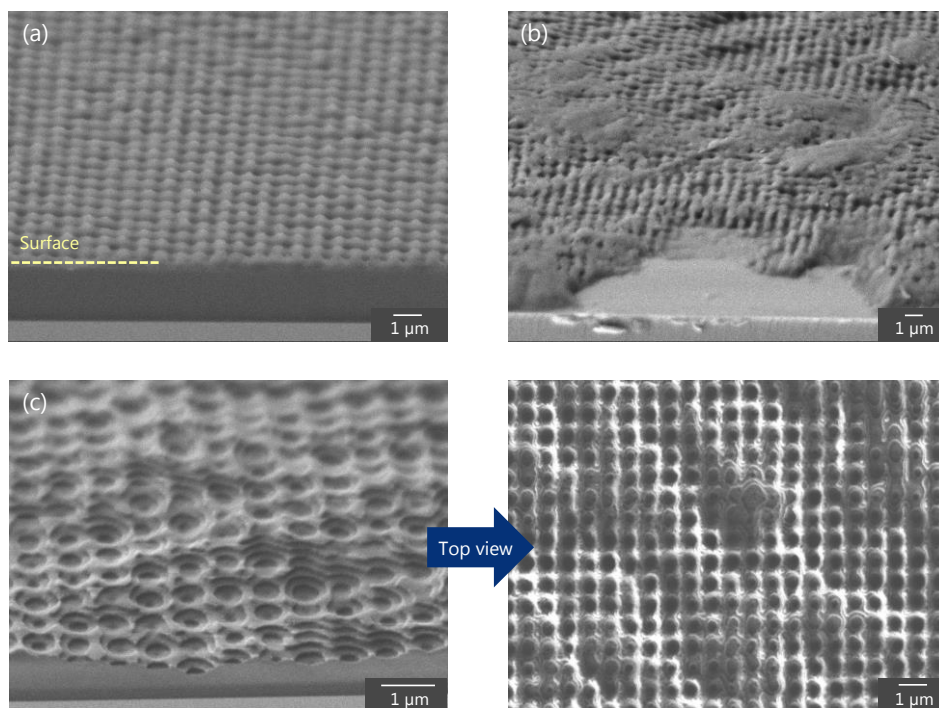


図 3.7 形成された周期構造体のレーザー照射時間依存性  
(a) 20 sec, (b) 40 sec, (c) 60 sec

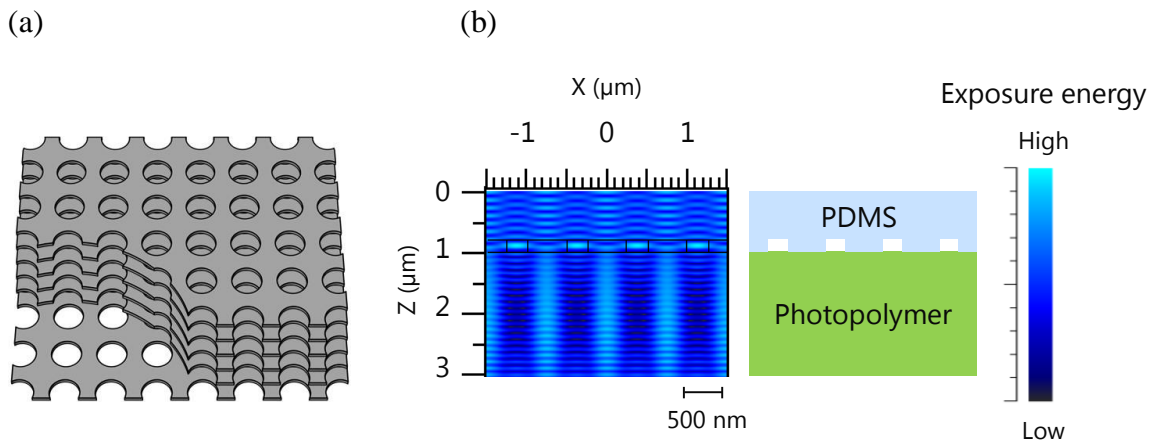


図 3.8 (a)構造モデルの模式図および(b)光強度分布のシミュレーション結果

PnP プロセスでは、PSM と感光性樹脂表面の接触状態は形成される 3D 構造体に大きな影響を与えるため非常に重要な問題である[44,45]. ここで、図 3.7(c)に示した構造体の最表面が平坦でなかった理由として、PSM と感光性樹脂表面が等角接触でなかったことが問題の一つとして挙げられる. そこで、PDMS の PSM をモールドとして用いた溶媒援用マイクロ成形(Solvent-assisted micromolding, SAMIM)を実施することでその接触問題の解消を試みた[30,31,46]. SAMIM は、感光性樹脂を膨潤/溶解させる溶媒をモールド表面に塗布し、その状態で感光性樹脂表面へのパターン転写を行うプロセスである. この SAMIM を実施することにより、図 3.9 に示すように感光性樹脂表面がそのまま PSM として働くことで、続けて PnP プロセスのレーザー照射、現象によるパターンニングが可能である[31,32]. 上述と同様の手法で AZ P4210 のスピコートおよびプリベークを行い、PSM にはパターン部分を全面覆うようにエタノールを塗布した. その後、第 2 章で用いたナノインプリント装置によりインプリント(圧力 : 0.21 MPa, 加圧時間 : 5 min)後、そのサンプルに対して表面から UV レーザーを 30 sec 照射した. その結果、図 3.10 に示すような表面が均一な 3D ナノ周期構造体が得られた. このことから、図 3.7(c)を形成した際の PnP プロセスでは、PSM の等角接触が問題であった可能性が示唆された.

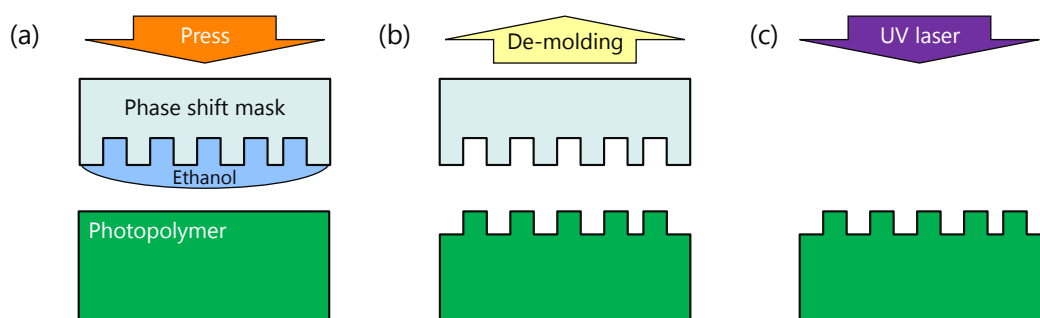


図 3.9 SAMIM による感光性樹脂表面への PSM パターン形成

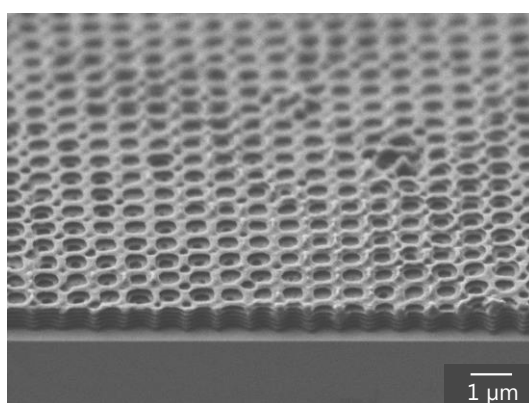


図 3.10 SAMIM 後 PnP プロセスで形成した 3D ナノ周期構造体の鳥瞰 SEM 像

### 3.4.2 厚膜用ポジ型レジストに対する三次元周期構造の形成

つぎに、Talbot 効果を確認するため、膜厚が $\sim 12 \mu\text{m}$ となる厚膜用ポジ型レジスト (AZP4620, MERCK) を使用し、3.4.1 項と同様のプロセスで PnP プロセスを実施した。なお、スピコートとプリバーク条件は、それぞれ 300 rpm 3 sec, 2000 rpm 17 sec および  $110^\circ\text{C}$  80 sec とした。現像液については、AZ 300MIF を用いた結果各レーザー照射条件で構造が大きく崩れてしまったため KOH ベースの現像液 (AZ400K, MERCK) を使用した。レーザー照射時間を 20 sec から 4 min までの間で変化させた結果、3 min の場合に図 3.11 に示すような周期構造の形成が確認でき、シミュレーション結果で見られる Talbot 効果を確認した。また、パターン構造を反転させた PSM を使用して同様の PnP プロセス (レーザー照射時間: 2.5 min) を行った場合、凹パターンよりも凸パターンの方が鮮明な周期構造が形成されることがわかった。凹パターンおよび凸パターンを用いて作製した構造体の鳥瞰 SEM (SU6600, 日立ハイテクノロジー) 像を図 3.12 に示す。ここで、異なる感光性樹脂に対する PnP プロセスの光強度のコントラスト比が、PSM が有するパターン面内方向の充填率 (= パターン凸部の面積  $\times$  1 周期分の面積) に依存することを示した報告がある [28]。今回の場合、凹パターン、凸パターンの



充填率はそれぞれ 87.6%および 12.3%になるが、その報告によると充填率 50%が最もコントラスト比が大きくなるとされている。また、50%から小さくなるよりも大きくなる場合の方がコントラスト比の悪化が顕著なことから、本研究では凸パターンの方が鮮明であったと考えられる。

以上までで作製してきた AZ P4620 による周期構造体は、現像液にさらされた領域にしか構造体を確認できず内部は完全に固まった状態となっていた。これも光強度のコントラスト比が十分でなかったことが考えられる。そこで、電子ビーム(EB)リソグラフィを用いて円形の凸パターン(周期：600 nm，幅：480 nm，高さ：400 nm，充填率：50%)を設計値とする構造を形成し、その反転構造(凹パターン)を有する PDMS の PMS を作製した。その結果、図 3.13 に示すように内部まで構造が形成された 3D ナノ周期構造体を作製できた。初期膜厚(～12 μm)に比べて構造の膜厚が減少しているのは、使用しているレジストの吸収係数が高いため上部の部分が現像プロセスの際に溶解したためと考えられ、より厚膜の 3D ナノ周期構造体実現のためにはより吸収係数が低いレジストを使用する必要があることを示した。

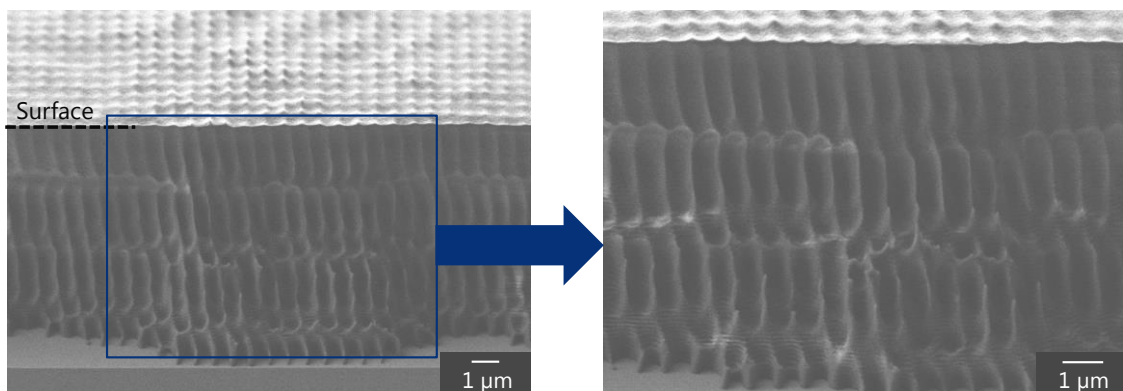


図 3.11 AZ400K : UPW=1 : 4 で希釈した現像液を使用し作製した周期構造体の鳥瞰 SEM 像

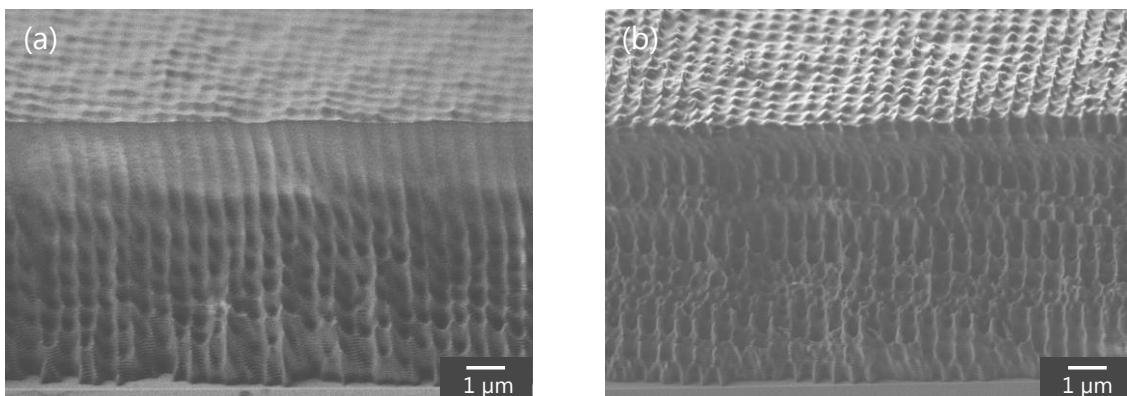


図 3.12 凹パターンおよび凸パターンを用いて作製した構造体の鳥瞰 SEM 像

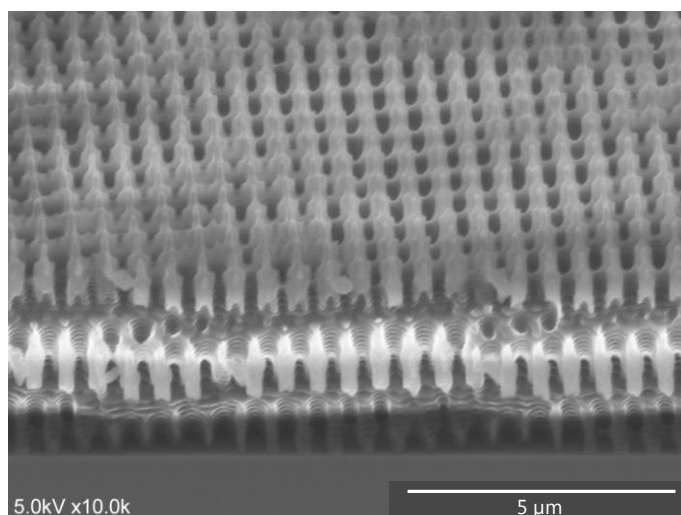


図 3.13 充填率 50% のパターンを有する PSM を用いて作製した周期構造体の鳥瞰 SEM 像

### 3.4.3 ネガ型の感光性材料に対する三次元周期構造の形成

本項では、前項まで使用していたレジストよりも吸収係数が低いネガ型レジスト (SU-8, MicroChem) を使用し、PnP プロセスによる 3D 周期構造体の形成を実施した。また、吸収係数が低だけでなく熱安定性も高いことから、次章で議論する塗布型材料の充填プロセスに対してもメリットがあると考えられる。SU-8 を用いた PnP プロセスは、下記手順で実施した。

#### I. 密着層の形成

SU-8 は微小電気機械システム (micro electro mechanical systems, MEMS) 用の構造部材として用いられる厚膜レジストであり [47–49]、一般的に永久膜として使用される。今回 SU-8 を 3D 周期構造化するにあたり、SU-8 と基板表面との密着性が悪くなることから現像の際に SU-8 が剥離する可能性がある。そこで、アセトン、エタノールおよび UPW を用いて洗浄したカバーガラスに対して 115°C 10 min の条件で UV オゾン処理 (290°C, 5 min) を施し、SU-8 のスピコート (3000 rpm 30 sec)、プリバーク (65°C 2 min, 95°C 4 min)、UV ランプでの全面露光 (2 min) およびハードバーク (180°C 4 min) を実施し、密着層 (膜厚: ~10 μm) を形成した。

#### II. スピコート・プリバーク

密着層を形成したカバーガラスの上に SU-8 を塗布し、スピコート (2000 rpm 30 sec) およびプリバーク (65°C 10 min, 95°C 20 min) を実施することで、SU-8 膜 (膜厚: ~11 μm) を形成した。

#### III. PSM を介したレーザー照射

感光性樹脂表面への PSM 設置の際気泡が混入した際には、ピンセットで PSM 裏面

を軽く押し付けることで等角接触させた。PSM 構造に由来する三次元的なレーザー照射を行うことで照射部分に酸が発生する。

#### IV. 露光後バーク (post exposure bake, PEB)

PEB プロセスにより、レーザー照射で発生した光酸によって誘起される重合反応が促進されレーザー照射部が硬化する。

#### V. 現像・リンス・乾燥

PEB 後のサンプルを現像液(SU-8 developer, MicroChem)に 30 min 浸漬後、現像液とエタノールを 1 : 1 で混合した溶液に 10 sec くぐらせ、最後にエタノールに 30 min 浸漬した。これは、現像液の表面張力が高いため乾燥時に 3D 構造体同士がくっついてしまう恐れがあるがため、より表面張力が低いエタノールに置換するためである。さらに、窒素ブローによる構造体の崩壊を防ぐためサンプルを自然乾燥させた。

### 3.4.4 レーザーの拡大率および強度の影響

前項で示した PnP プロセスの手順に従い、円形の凹パターン(周期 : 600 nm, 幅 : 480 nm, 高さ : 400 nm, 配列 : 正方格子)を有する PSM を使用して 3D ナノ周期構造体の形成を実施した。なお、レーザー強度は 3.4.1 項と同様にサンプルを設置するステージ上において  $2.48 \text{ mW/cm}^2$  である。レーザーの照射時間(照射エネルギー)および PEB 条件を様々に変更した結果、レーザーの照射時間を 4 sec, PEB 条件を  $65^\circ\text{C}$  7 min にした結果形成された構造体の断面 SEM 像を図 3.14 に示す。SU-8 を SEM 観察ではチャージアップが問題となるため、導電性を確保するため SEM 観察前にオスミウムコーター(Neo/SP, メイワフォーシス)を用いてサンプルに  $\sim 2 \text{ nm}$  の Os 皮膜を形成した。その結果、初期膜厚を保っており、PSM を介したレーザー照射による特異な照射痕がレジスト表面に形成されているものの、内部が固まっているため 3D 構造体は得られなかった。また、水晶波長板を介さない直線偏光でのレーザー照射、水晶波長板を介した円偏光でのレーザー照射の間で構造の大きな変化は確認できなかった。さらに、形成された構造体は PnP プロセスを実施したサンプルの任意の断面を切り出して同様に断面 SEM 観察しても同じ状態であることを確認した。この結果より、PSM を介することで三次元的なレーザー照射はできているが、照射部と未照射部のコントラスト比が十分にとれていないことが原因として考えられる。そこで、PSM が有する構造体に関しては 3.4.2 節で改善を施したため、レーザーシステムに組み込まれているエキスパンダーの倍率が 10 倍と低いために照射するレーザーの面内分布が均一でないため、コントラスト比が十分にとれていなかったのではないかと考察した。そこで、図 3.3 で取り付けていたエキスパンダー(拡大率 : 10 倍)の代わりとして、ビーム径の拡大率が 40 倍になるようにレンズを導入した。ビーム径の拡大率を 40 倍にしたレーザーシステムの写真を図 3.15 に示す。

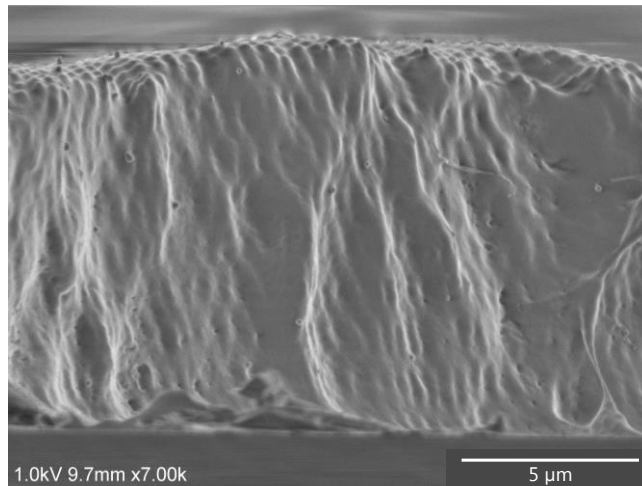


図 3.14 レーザー照射時間 4 sec, PEB 条件 65°C 7 min の場合に形成された構造体の断面 SEM 像

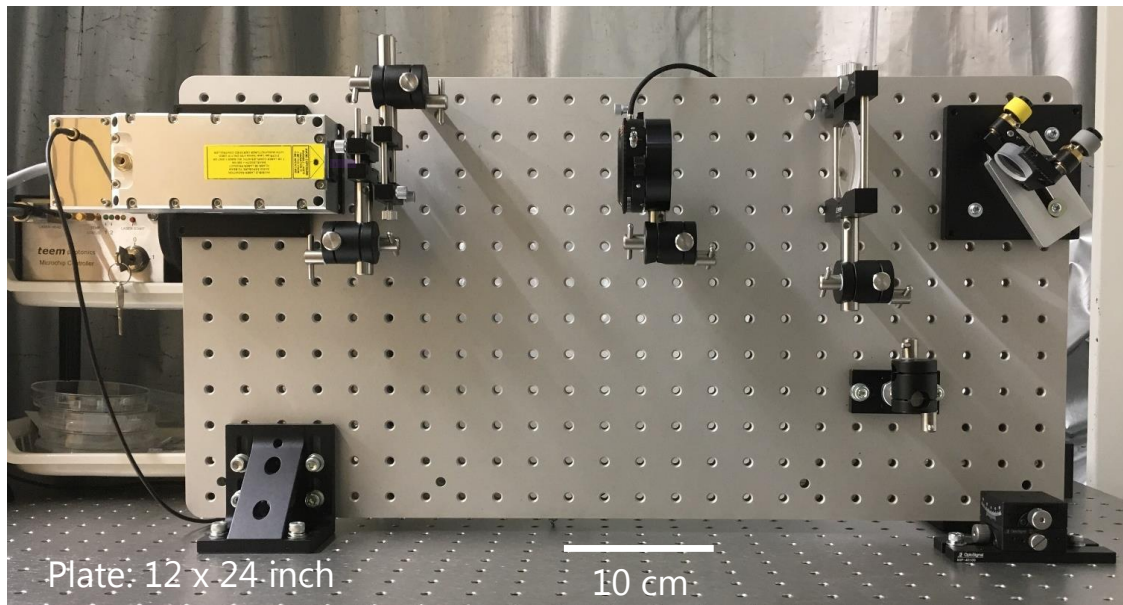
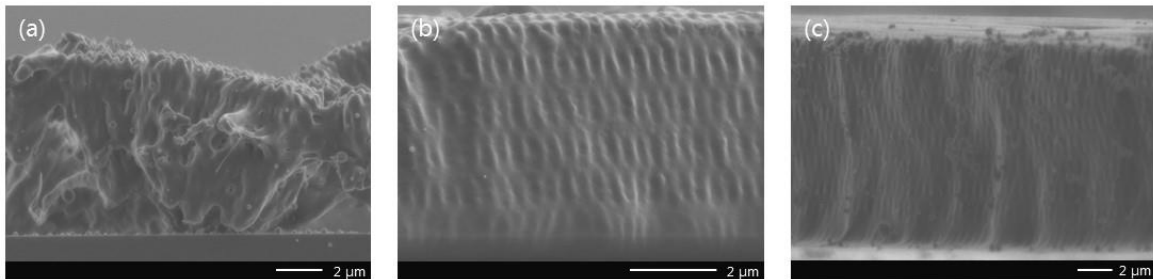


図 3.15 ビーム径の拡大率を 40 倍にした UV レーザー照射システム

ビーム径の拡大率を 40 倍にし、ミラーの位置を調整することで拡大したビームの端部分を使用したレーザー照射( $0.601\text{--}0.612\text{ mW/cm}^2$ )と、拡大したビームの中心部分を使用したレーザー照射( $1.242\text{--}1.280\text{ mW/cm}^2$ )を使用することで、異なる照射強度で同じ照射エネルギーを用いた場合の構造体への影響を確認した。図 3.16 に、照射エネルギーを(a, d)約  $5\text{ mJ/cm}^2$ 、(b, e)約  $10\text{ mJ/cm}^2$ 、(c, f)約  $19\text{ mJ/cm}^2$  となるように照射時間を変化させて形成した構造体それぞれの断面 SEM 像を示す。その結果、拡大率 10

倍の場合と比較して構造体表面に形成される照射痕がより鮮明になり，レーザーの面内分布をより均一化することで照射部・未照射部のコントラスト比が向上することを確認した．また，同じ照射エネルギーの場合においても，図 3.16(c)に示す低い照射強度で PnP プロセスを実施した構造が最も鮮明かつ初期膜厚に近い膜厚が得られた．しかしながら，まだ内部に空隙部が形成されるまでには至っておらず，さらに低い照射強度の方がより細かい照射エネルギーの制御が可能なることから，中性濃度(neutral density, ND)フィルタをレーザーシステムに導入することでさらなる低照射強度での PnP プロセスを試みた．その結果，照射強度  $0.14 \text{ mW/cm}^2$ ，照射時間 30 sec の際に図 3.17(a)に示すように部分的に空隙部が形成された構造体を得られた．ここで，内部まで構造に空隙部が形成されていない原因として現像液が十分に内部に浸透していないためと考えた．そこで，SU-8 は長時間溶液に浸漬することで膨潤することから[50–52]，現像時間を長くすることで構造サイズが一時的に広がり内部への現像液浸透が促進されると考え，現像時間を 30 min から 60 min に変更した．そこで，図 3.17(a)で作製した条件と同様のプロセスで PnP プロセスを実施し，現像時間を 60 min にした場合に得られた構造体の断面 SEM 像を図 3.17(b)に示す．その結果，現像時間の違いで構造体の大きな変化は見られなかった．これらのことから次項では PEB 条件の変化に着目し，形成される構造体の比較を行った．

I. Exposure power:  $0.601\text{--}0.612 \text{ mW/cm}^2$



II. Exposure power:  $1.242\text{--}1.280 \text{ mW/cm}^2$

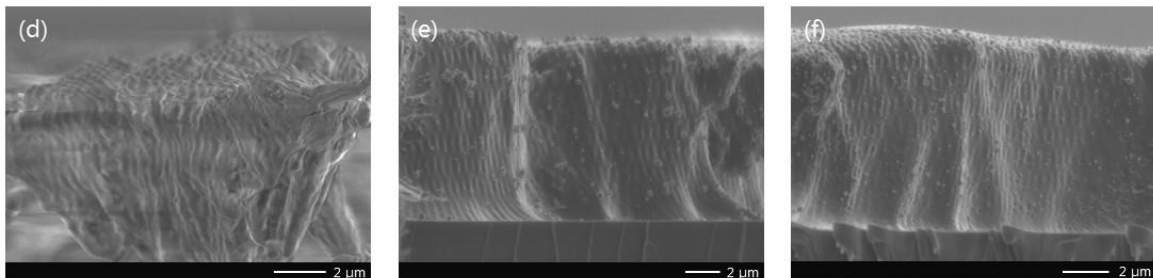


図 3.16 異なる照射強度を用いて照射エネルギーを変化させた場合の断面 SEM 像，(a, d)約  $5 \text{ mJ/cm}^2$ ，(b, e)約  $10 \text{ mJ/cm}^2$ ，(c, f)約  $19 \text{ mJ/cm}^2$

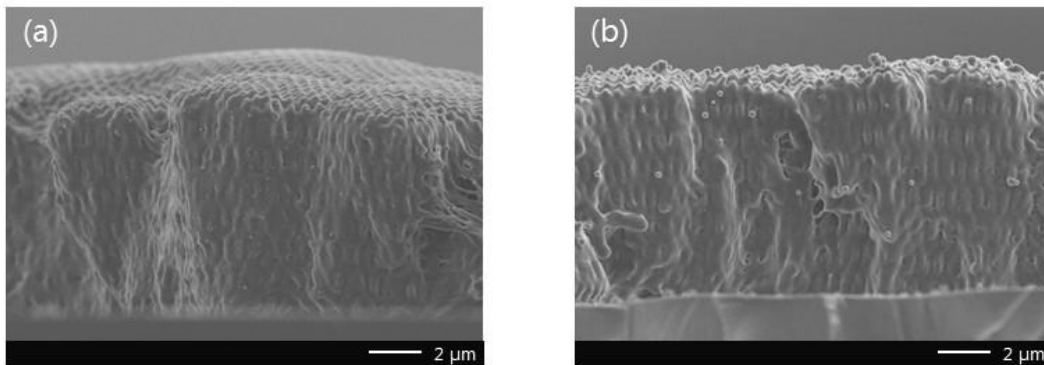


図 3.17 現像時間の変更による構造体への影響(現像時間(a) 30 min, (b) 60 min)

### 3.4.5 露光後ベーク条件の構造体への影響

3.4.3 項で述べたように、SU-8 はレーザー照射で生成した光酸が PEB における硬化に寄与している。そのため、前項の結果のように内部の空隙が形成されていない原因として、PEB の際に光酸がレーザー未照射部まで拡散しているのではないかと考えた。そこで、PEB 以外の PnP プロセスの条件を固定し(照射強度： $0.128 \text{ mW/cm}^2$ ，照射エネルギー： $7.68 \text{ mJ/cm}^2$ ，PEB 時間：5 min)，PEB 温度のみの変化による構造体への影響を調べた。PEB 温度を 50, 65, 80, 95 および  $110^\circ\text{C}$  と変化させた場合に得られた構造体の断面 SEM 像を図 3.18 に示す。その結果、 $110^\circ\text{C}$  ではレーザー照射痕自体が大きく崩れてしまい、高い温度での PEB 処理のために光酸の拡散が  $95^\circ\text{C}$  以下の場合よりも激しかったことが原因と考えられる。また、PEB 温度を低くした場合には膜を支持するための重合反応自体が不十分となるため内部の空隙部は広がる一方、密着層からの部分的な剥離や膜厚が不均一になることがわかった。そして、構造の空隙部が最も鮮明であった PEB 温度  $50^\circ\text{C}$  に着目し、照射強度： $1.150 \text{ mW/cm}^2$ ，照射エネルギー： $17.25 \text{ mJ/cm}^2$ ，PEB 条件： $50^\circ\text{C}$  10 min にすることで図 3.19 に示すような 3D ナノ周期構造体の作製を実証した。これまでの結果から、PnP プロセスによる 3D ナノ周期構造体の形成には、レーザー照射強度の均一性および PEB 条件が、形成される構造体に大きな影響を与えることが示唆された。

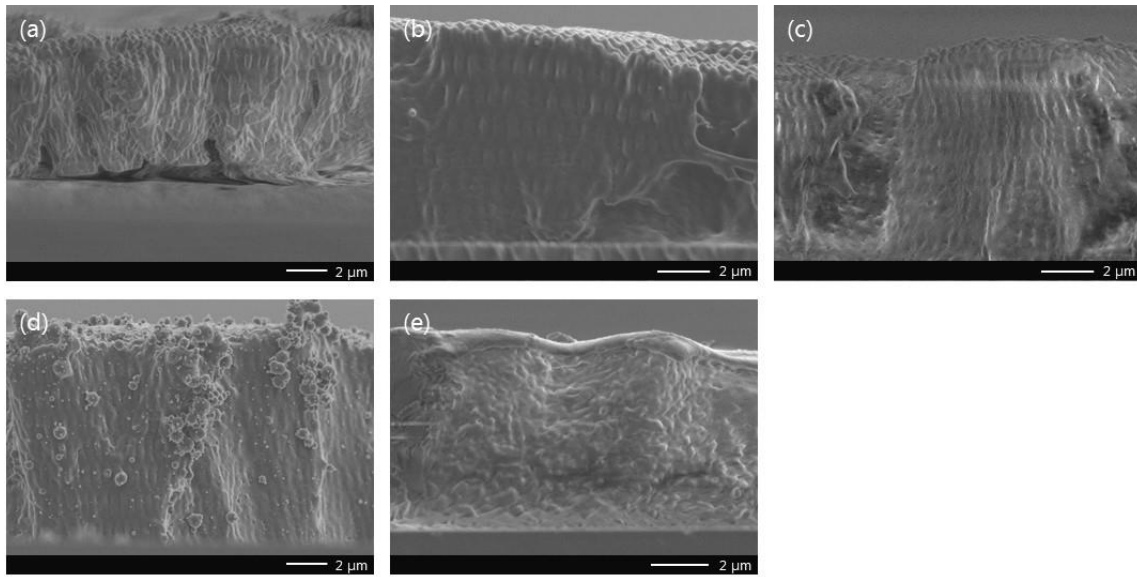


図 3.18 PEB 温度変化による構造体への影響,  
 (a) 50°C, (a) 65°C, (b) 80°C, (c) 95°C, (d) 110°C

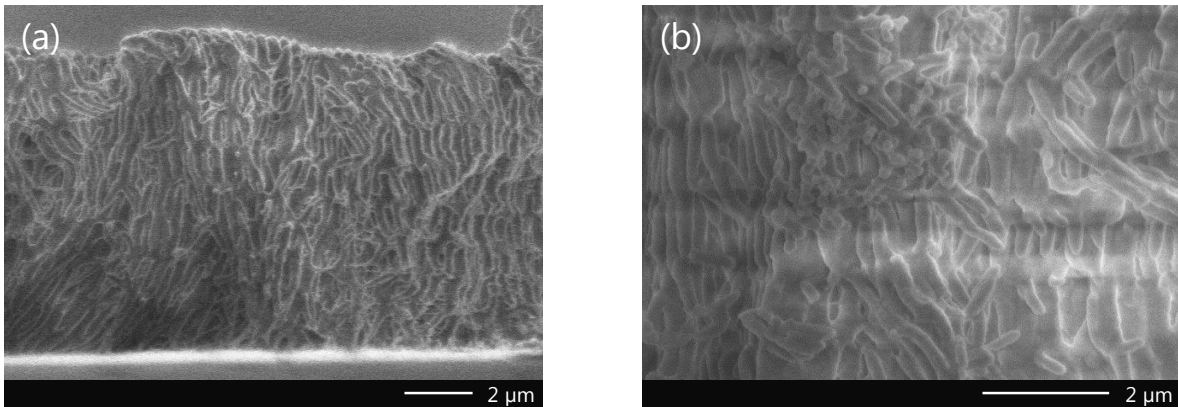


図 3.19 PEB 条件 50°C 10 min で作製した 3D ナノ周期構造体の断面 SEM 像

### 3.5 まとめ

本章では、感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体形成に向けた PSM の作製および UV レーザーシステムを構築し、ポジ型・ネガ型レジストに対してプロセス条件の検討および構造体作製を行った。その結果、以下の知見が得られた。

まず、PnP プロセスにおいて 3D ナノ周期構造が形成される最大有効深さを概算した。このことから、これまで PnP プロセスを用いた 3D 周期構造体作製が報告されている一般的な膜厚 10  $\mu\text{m}$  よりも大きな膜厚を有する構造体作製の可能性を示唆した。これにより、結晶構造の層数増大によってバンド構造がより顕著になる PhC や PnC への応用がさらに期待される。

つぎに、本研究の PnP プロセスで用いる 2D 周期構造体を有した PDMS が、UV レーザー照射により三次元的な照射強度分布となることを光学シミュレーションにより確認した。SAMIM を導入した PSM を介さない PnP プロセスでは、感光性樹脂表面と PSM の等角接触の重要性を示唆した。また、光学シミュレーションで設計した PSM を用いることで、厚膜用ポジ型レジストに対して 3D ナノ周期構造体の形成を実証した。

ネガ型レジストの SU-8 に対する PnP プロセスにおいてプロセス条件を変化させることで、レーザーの照射強度および PEB 条件が形成される 3D ナノ周期構造体に大きく影響することを確認した。さらに、一般的にフォトリソグラフィで使用される際の PEB 温度よりも低い温度によって 3D ナノ周期構造体を形成した。

これらの結果より、PnP プロセスを用いた 3D 構造体の作製では、PSM を変更して構造サイズを変化させるだけではなく、目的とする 3D 構造体に応じてポジ型・ネガ型レジストを使い分けることで PnP プロセスが形成する 3D 構造体の幅が広がることを示唆した。これにより、PnP プロセスで形成した 3D ナノ周期構造体のさらなる応用展開が期待される。



## 参考文献

- [1] K. Kitano, K. Suzuki, K. Ishizaki, and S. Noda, *Phys. Rev. B*, **91**, 155308 (2015)
- [2] S. Takahashi, K. Suzuki, M. Okano, M. Imada, T. Nakamori, Y. Ota, K. Ishizaki, and S. Noda, *Nat. Mater.*, **8**, 721 (2009)
- [3] H. Miguez, S. M. Yang, N. Tétreault, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **14**, No.24, 1805 (2002)
- [4] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001)
- [5] A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, No.24, 1850 (2002)
- [6] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, *Nature*, **404**, 53 (2000)
- [7] G. Feiertag, W. Ehrfeld, H. Freimuth, H. Kolle, H. Lehr, M. Schmidt, M. M. Sigalas, C. M. Soukoulis, G. Kiriakidis, T. Pedersen, J. Kuhl, and W. Koenig, *Am. Inst. Phys.*, **71**, No.11, 1441 (1997)
- [8] C. Cuisin, A. Chelnokov, J.-M. Lourtioz, D. Decanini, and Y. Chen, *Am. Inst. Phys.*, **77**, No.6, 770 (2000)
- [9] S. R. Kennedy, M. J. Brett, H. Miguez, O. Toader, and S. John, *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.*, **1**, 37 (2003)
- [10] L. Yang, N. Yang, and B. Li, *Nano Lett.*, **14**, 1734 (2014)
- [11] L. L. Yuan, and P. R. Herman, *Sci. Rep.*, **6**, 22294 (2016)
- [12] F. G.-Santamaría, M. Xu, V. Lousse, S. Fan, P. V. Braun, and J. A. Lewis, *Adv. Mater.*, **19**, 1567 (2007)
- [13] M. S. Rill, C. Plet, M. Thiel, I Staude, G. V. Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Nat. Mater.*, **7**, 543 (2008)
- [14] M. Deubel, M. Wegener, A. Kaso, and S. John, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No.11, 1895 (2004)
- [15] M. Deubel, G. V. Freymann, M. Wegener, Su. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis, *Nat. Mater.*, **3**, 444 (2004)
- [16] J. H. Moon, and S. Yang, *Opt. Express*, **14**, No.13, 6297 (2006)
- [17] Y. C. Chen, J. B. Geddes III, J. T. Lee, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 241103 (2007)
- [18] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447 (1997)
- [19] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, and V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999)
- [20] P. J. Gordana, N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, and V. L. Colvin, *Adv. Mater.*, **13**, No.6, 389 (2001)
- [21] M. Kihara, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Int. J. Thermophys.*, **29**, 2136 (2008)
- [22] S. Jeon, J.-U. Park, R. Cirelli, S. Yang, C. E. Heitzman, P. V. Braun, P. J. A. Kenis, and J. A. Rogers, *PNAS*, **101**, No.34, 12428 (2004)
- [23] S. Jeon, V. Malyarchuk, and J. A. Rogers, *Opt. Express*, **14**, No.6 2300 (2006)
- [24] D. Shir, H. Liao, S. Jeon, D. Xiao, H. T. Johnson, G. R. Bogart, K. H. A. Bogart, and J.

- A. Rogers, *Nano Lett.*, **8**, No.8, 2236 (2008)
- [25] J. Park, S. Yoon, K. Kang, and S. Jeon, *Small*, **6**, No.18, 1981 (2010)
- [26] H. Park, C. Ahn, H. Jo, M. Choi, D. S. Kim, D. K. Kim, S. Jeon, and H. Choe, *Mater. Lett.*, **129**, 174 (2014)
- [27] J. K. Hyun, J. Park, E. Kim, L. J. Lauhon, and S. Jeon, *Adv. Opt. Mater.*, **2**, 1213 (2014)
- [28] S. Jeon, Y.-S. Nam, D. J.-L. Shir, J. A. Rogers, and A. Hamza, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 253101 (2006)
- [29] Y.-S. Nam, S. Jeon, D. J.-L. Shir, A. Hamza, and J. A. Rogers, *Appl. Opt.*, **46**, No.25, 6350 (2007)
- [30] S. Jeon, D. J. Shir, Y. S. Nam, R. Nidetz, M. Highland, D. G. Cahill, J. A. Rogers, M. F. Su, I. F. E.-Kady, C. G. Christodoulou, and G. R. Bogart, *Opt. Express*, **15**, No.10, 6358 (2007)
- [31] M. C. George, E. C. Nelson, J. A. Rogers, and P. V. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 144 (2009)
- [32] J. Park, S. Wang, M. Li, C. Ahn, J. K. Hyun, D. S. Kim, D. K. Kim, J. A. Rogers, Y. Huang, and S. Jeon, *Nat., Commun.*, **3**, 916 (2012)
- [33] R. H. Lambeth, J. Park, H. Liao, D. J. Shir, S. Jeon, J. A. Rogers, and J. S. Moore, *Nanotechnology*, **21**, 165301 (2010)
- [34] J. A. Rogers, K. E. Paul, R. J. Jackman, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2658 (1998)
- [35] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3773 (1997)
- [36] J. A. Rogers, K. E. Paul, R. J. Jackman, and G. M. Whitesides, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 59 (1998)
- [37] A. Isoyan, F. Jiang, Y. C. Cheng, and F. Cerrina, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **27**, No.6, 2931 (2009)
- [38] H. H. Solak, C. Dais, and F. Clube, *Opt. Express*, **19**, No.11, 10686 (2011)
- [39] M.-S. Kim, T. Scharf, C. Menzel, C. Rockstuhl, and H. P. Herzig, *Opt. Express*, **20**, No.5, 4903 (2012)
- [40] J. Wen, Y. Zhang, and M. Xiao, *Adv. Opt. Photon.*, **5**, 83 (2013)
- [41] P. Latimer, and R. F. Crouse, *Appl. Opt.*, **31**, 80 (1992)
- [42] E. Noponen, and J. Turunen, *J. Opt. Soc. Am. A*, **11**, 2494 (1994)
- [43] L. Li, *J. Opt. Soc. Am. A*, **10**, 2581 (1994)
- [44] K. J. Hsia, Y. Huang, E. Menard, J.-U. Park, W. Zhou, J. Rogers, and J. M. Fulton, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 154106 (2005)
- [45] W. Zhou, Y. Huang, E. Menard, N. R. Aluru, J. A. Rogers, and A. G. Alleyne, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 251925 (2005)
- [46] D. Shir, E. C. Nelson, Y. C. Chen, A. Brzezinski, H. Liao, P. V. Braun, P. Wilzius, K. H. A. Bogart, and J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 011101 (2009)

- [47] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, and P. Renaud, *Sens. Actua. A*, **64**, 33 (1998)
- [48] J. Zhang, K. L. Tan, and H. Q. Gong, *Poly. Testing*, **20**, 693 (2001)
- [49] V. Seidemann, S. Bütetfisch, and S. Büttgenbach, *Sens. Actua. A.*, **97**, 457 (2002)
- [50] K. Wouters, and R. Puers, *Proc. Chem.*, **1**, 60 (2009)
- [51] D. Liqun, Z. Benzhuang, and L. Yaping, *Nano-Micro Lett.*, **2**, 197 (2010)
- [52] L. Du, Y. Liu, and C. Li, *Micro Nano Lett.*, **6**, 900 (2011)

## 第 4 章 塗布型材料を用いた酸化亜鉛三次元ナノ周期構造体の作製

### 4.1 はじめに

これまで感光性樹脂に対する 3D ナノ周期構造体プロセスでは、作製した感光性樹脂の 3D 構造体自体をそのまま PhC[1-4]や溶液の吸収材料[5]、マイクロ流路のフィルタ[6]などへの応用が考えられ、構造体の特性評価として実験的な測定および光学シミュレーションによる理論計算が報告されてきた。また、ブロックポリマーを用いた自己組織化による 3D ナノ周期構造体の作製[7,8]により、有機材料の 3D 構造化が報告されてきた[9,10]。一方、無機材料の 3D ナノ周期構造体作製プロセスとしては、有機・無機複合体への直接レーザー描画法[11-13]や 2D 構造体を一層ずつ積み重ねていくレイヤー・バイ・レイヤー(layer by layer, LBL)法[14-16]が主流であり、目的とする無機材料の 3D 構造体が直接形成されている。しかしながら、直接レーザー描画法では設計値の自由度が高い反面、加工時間の増加や光学系の厳密な制御が必要となる。LBL 法においても、作製工程の増加にともなうスループットの低下が問題として挙げられる。

無機材料による 3D 構造体の直接形成プロセスに対して、シリカ球などのコロイド結晶膜を用いた逆オパール構造の形成が報告されている[17-24]。そのプロセスでは、自己組織化で形成したコロイド結晶膜をテンプレートとして利用し、所望の材料を真空プロセスもしくは溶液材料により充填後、コロイド結晶のみを除去することで 3D 周期構造体を形成している。しかしながら、テンプレートとしたコロイド結晶膜の反転構造を高精度に転写可能という利点はあるが、自己組織化で形成されるコロイド結晶の構造は多くの場合最密充填構造になり、構造設計の自由度はコロイド結晶の直径にのみ大きく依存する。このことは、構造設計の高い自由度が要求される 3D PhC や 3D PnC への応用の際に問題となることが予想される。

第 3 章では、非真空プロセスである PnP プロセスのための PSM 作製およびレーザー照射システム構築を行い、それらを用いた感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体を形成した。本章では、PnP プロセスにより作製した感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体をテンプレートとして利用した無機材料の反転構造作製を実施する。前章で述べたように、PnP プロセスでは PSM を変えることで簡便に構造サイズを変更できるため構造設計に対して非常に高い自由度を有し、従来までのテンプレートにおける構造の制約を打破できると考えられる。

## 4.2 感光性樹脂の三次元周期構造体に対する高密度充填手法の提案

これまでの感光性樹脂への無機材料充填プロセスとして、大きく分けて真空プロセスを用いた充填[21,25–31]と電気めっき法を用いた充填[18,32–34]の二つの手法が挙げられる。真空プロセスを用いた充填では、無機材料の高密度充填のために低真空化学気相成長(chemical vapor deposition, CVD)法や原子層堆積(atomic vapor deposition, ALD)法が用いられている。これらの手法は緻密な 3D ナノ周期構造体に対してステップカバレッジ(段差被覆性)がよく、原材料の流入口となる感光性樹脂表面に局所的に堆積することなく感光性樹脂全体に均一な充填を実現している。しかしながら、これらの手法では比較的高い堆積温度を必要とせず高密度な充填が可能である一方、充填後に感光性樹脂表面に堆積された余分な膜を RIE で除去する工程がさらに必要となり、真空プロセスが必須かつ作製工程の増加を招くことになる。

一方、電気めっき法を用いた充填は真空プロセスを必要とせず、ALD 法と同様に 3D 構造体に対しても均一な充填が可能である。さらに、CVD 法や ALD 法では感光性樹脂表面から内部に向けて原材料を供給するのに対して、電気めっき法では感光性樹脂が形成されている基板表面から材料が析出するため、感光性樹脂表面に余分な膜が形成されず RIE の工程が不要となる。このプロセスにおいて、下部電極が必要となることは無電解めっき法を用いることで解決できるが[35]、電気めっき法で用いることができる材料が金属に限られてしまうという制約がある。

そこで本研究では、充填する無機材料として塗布型材料を用いることにより、テンプレートとなる感光性樹脂の 3D 構造体の作製から一貫した非真空プロセスによる 3D ナノ周期構造体の形成を実証する。また、充填する材料として塗布型 ZnO を用いることで図 4.1 に示す作製手順により ZnO の 3D ナノ周期構造体形成プロセスの検討を行う。

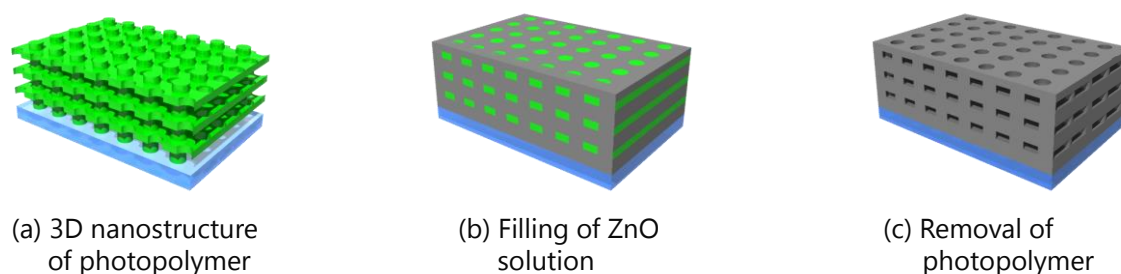


図 4.1 塗布型材料充填による 3D ナノ周期構造体作製プロセスの概略図

### 4.3 塗布型酸化亜鉛充填による三次元ナノ周期構造体の作製

#### 4.3.1 三次元ナノ周期構造体への塗布型酸化亜鉛充填プロセスの提案

本研究では、共同研究先である KAIST の研究室において PnP プロセスにより作製した SU-8 の 3D ナノ周期構造体をテンプレートとして利用した。使用した PSM は円形の凹パターン(周期：600 nm, 直径：480 nm, 高さ：400 nm, 充填率：50%)であり、形成した 3D 構造体の断面 SEM 像を図 4.2 に示す。なお、3D 構造体とガラス基板との間には膜厚 1.9  $\mu\text{m}$  の密着層が形成されている。また、塗布型 ZnO には第 2 章で用いた溶液と同様の MOD 溶液を使用し、濃度は 2.0 mol/L とした。

本研究では、MOD 溶液により多結晶 ZnO 薄膜が得られる 400°C 1hr の加熱条件[36]を用いて、図 4.3 に示すプロセスフローで塗布型 ZnO による 3D 反転構造の作製を試みた。まず、ZnO 前駆体溶液を SU-8 のテンプレート上に塗布し、2000 rpm 20 sec の条件でスピコートすることで、前駆体溶液の面内均一化を図った。つぎに、塗布した前駆体溶液がテンプレートの内部まで充填されるように、ダイヤフラムで 5 min 脱泡を行った。本研究で用いる塗布型 ZnO の溶媒除去および焼成のためには 360°C 以上での加熱が必要となることから、この加熱条件により溶媒の完全な昇華・燃焼が期待される。SU-8 の 3D ナノ周期構造体が形成されたガラス基板に対するスピコートは、塗布型 ZnO の供給量を面内で均一化するためである。また、ダイヤフラムポンプ (N820FT.18, KNF) による脱泡は、色素増感太陽電池作製において電解液を多孔質 TiO<sub>2</sub> 層に高密度充填するためにも用いられており[37,38]、本プロセスでも SU-8 の 3D テンプレートに対する高密度充填を目的として実施した。

図 4.3 のプロセスフローで得られた ZnO 構造体の断面 SEM 像を図 4.4 に示す。その結果、空隙部は一部確認できるものの 3D 周期構造体が大きく崩れていることがわかった。また、密着層が残存しており、膜厚が初期膜厚よりも薄くなっていることを確認した。このことから、3D 周期構造体内にもまだ SU-8 が残っており、収縮・倒壊した SU-8 のテンプレートに対して ZnO が皮膜するように形成していることが考えられる。さらに、ZnO が SU-8 の最表面だけでなく密着層との界面まで確認できることから、スピコートおよび脱泡により ZnO 前駆体が内部まで均一に充填していたことが示唆される。一方で、ZnO による 3D 周期構造体形成に向けては、溶液法では選択的に除去できない SU-8 を完全に飛ばすためにさらに長時間の加熱が必要であることがわかった。

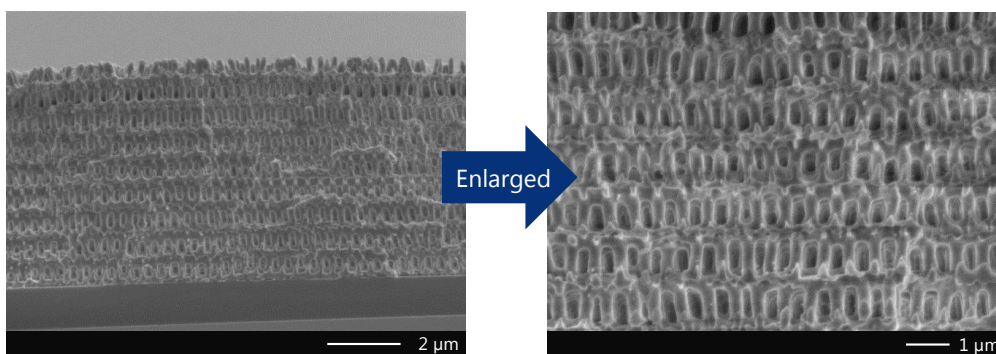


図 4.2 共同研究先で作製した SU-8 の 3D ナノ構造体の断面 SEM 像

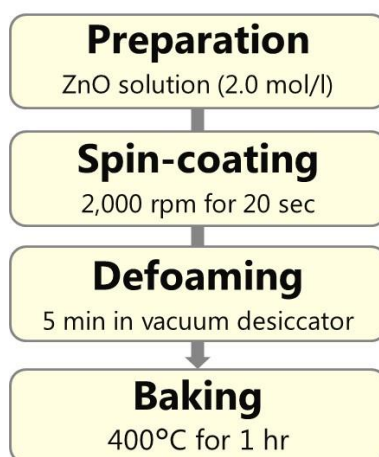


図 4.3 塗布型 ZnO を用いた 3D 反転構造体作製のプロセスフロー

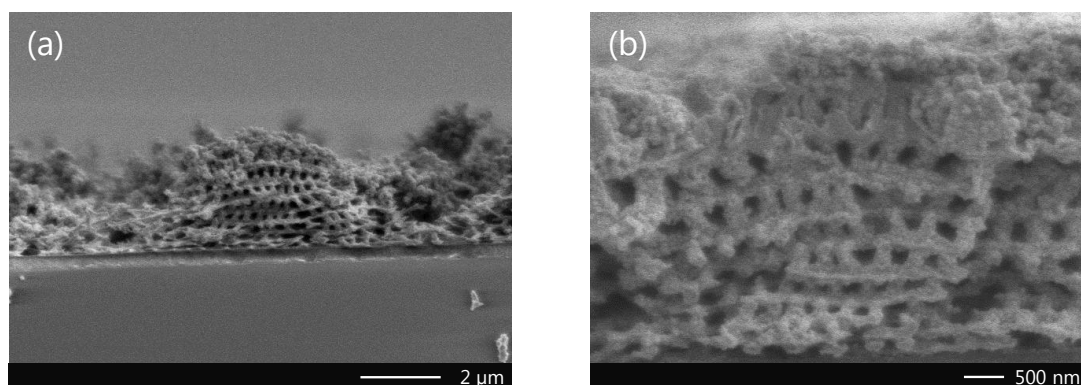


図 4.4 図 4.2 のプロセスフローで得られた構造体の断面 SEM 像

SU-8 の 3D 周期構造体をテンプレートとして利用した反転構造作製プロセスでは、真空プロセス(ALD 法, CVD 法, および RIE)を用いることで 3D 反転構造の作製を実証している[28,30,31]. それらのプロセスでは, 図 4.5 に示すように, まず SU-8 の 3D テンプレートに対して ALD 法によりアルミナを 30 nm 堆積し, その後目的材料である a-Si を CVD 法で充填している. この際, 作製工程は増加するもののアルミナによるテンプレートの皮膜が 3D 周期構造体の骨格形成に寄与しているものと考えられ, その後の CVD 法におけるプロセス温度でテンプレートの崩壊を防いでいる. そこで本研究では, 第 2 章で述べたように MOD 溶液に対するプリベークを行うことで溶液をゲル化させることにより骨格を形成し, 非真空プロセスによる 3D 反転構造体作製を提案・実施する.

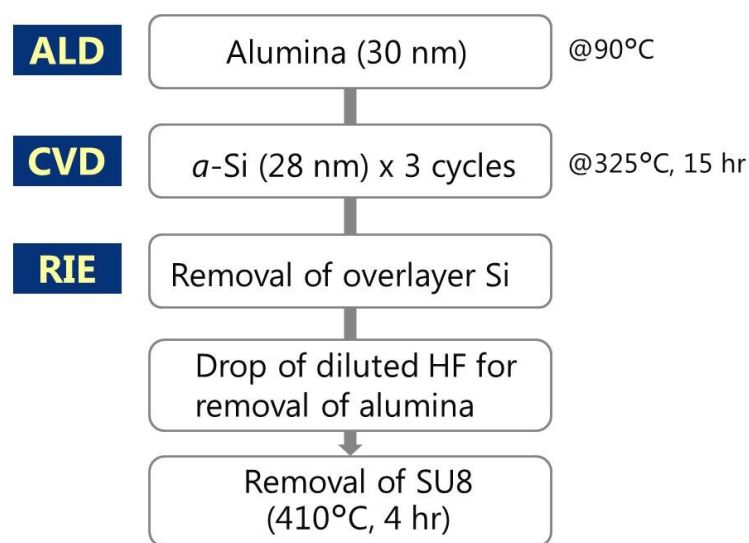


図 4.5 真空プロセスによる 3D 反転構造作製プロセス(参考文献[28]を基に作成)

#### 4.3.2 非真空プロセスによる塗布型酸化亜鉛の高密度充填

本プロセスでは, 3D テンプレートの骨格形成および充填材料を同一の塗布型 ZnO を使用し, 加熱条件を制御することで非真空プロセスによる ZnO の 3D ナノ周期構造体形成を目的とする. 本研究で提案する塗布型 ZnO を用いた 3D 反転構造体の作製プロセスを図 4.6 に示す. 脱泡までの充填工程については図 4.3 と同様であるが, その後のプリベーク条件を 220°C 1hr にすることで 1 サイクルとした. また, プリベークおよびポストベークにはマッフル炉(FO310, ヤマト科学)を使用し, 酸素流量を 14 L/min にすることで酸素雰囲気での焼成を行った.

まず, 塗布型 ZnO が 3D テンプレートの骨格形成に有効かどうかを調査するため, MOD 溶液を塗布していないサンプルに対して 220°C 1hr の加熱を行った. その結果, 図 4.7 に示すように 3D 周期構造が大きく崩れることが確認された. SU-8 はデータシートによると 300°C で 5%の重量ロスがあり, フォトリソグラフィ用レジストとして



は高い耐熱性を有するが、3D ナノ周期構造化したサンプルでは 220°C 1hr の加熱でも構造を維持できないことがわかった。つぎに、図 4.6 に示したプリバークまでのプロセスを 1~6 サイクル繰り返したサンプルを作製し、それぞれ断面 SEM 観察した結果を図 4.8(a-f)に示す。その結果、220°C 1hr のプリバークを行っても 3D テンプレートが崩壊することなく、充填した塗布型 ZnO がテンプレートの表面から密着層界面まで均一に構造体を皮膜していることが確認できた。これは、図 4.7 で示した充填なしのサンプルに比べて処理後の構造に非常に大きな違いがあり、1 サイクルの充填プロセスにおいても充填した塗布型 ZnO が 3D テンプレートの骨格形成に寄与したことが明白である。

さらに、充填プロセスのサイクル数を増加させることで塗布型 ZnO による皮膜厚が増加し、6 サイクルにおいて 3D テンプレートの空隙部を表面から密着層界面までほぼ完全に埋め尽くすことを確認した。しかしながら、220°C 1hr の加熱条件では充填した塗布型 ZnO に溶媒が残留しており、さらに SU-8 の 3D テンプレートも除去する必要がある。また、図 4.8(g)に示すように充填プロセスを実施したサンプルの色は、充填プロセスのサイクル数(前駆体の充填率)によって変化することが確認された。

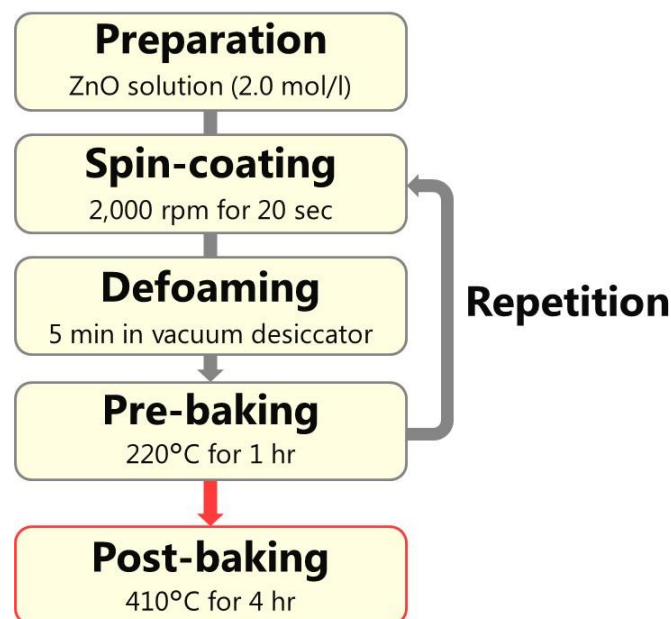


図 4.6 本研究で提案する塗布型 ZnO を用いた 3D 反転構造体の作製プロセス

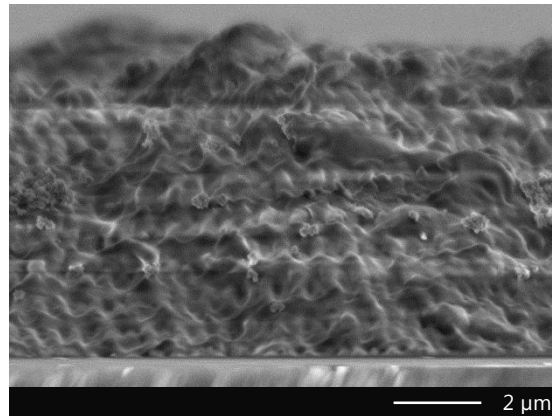


図 4.7 220°C 1hr で加熱された SU-8 の 3D テンプレートの断面 SEM 像

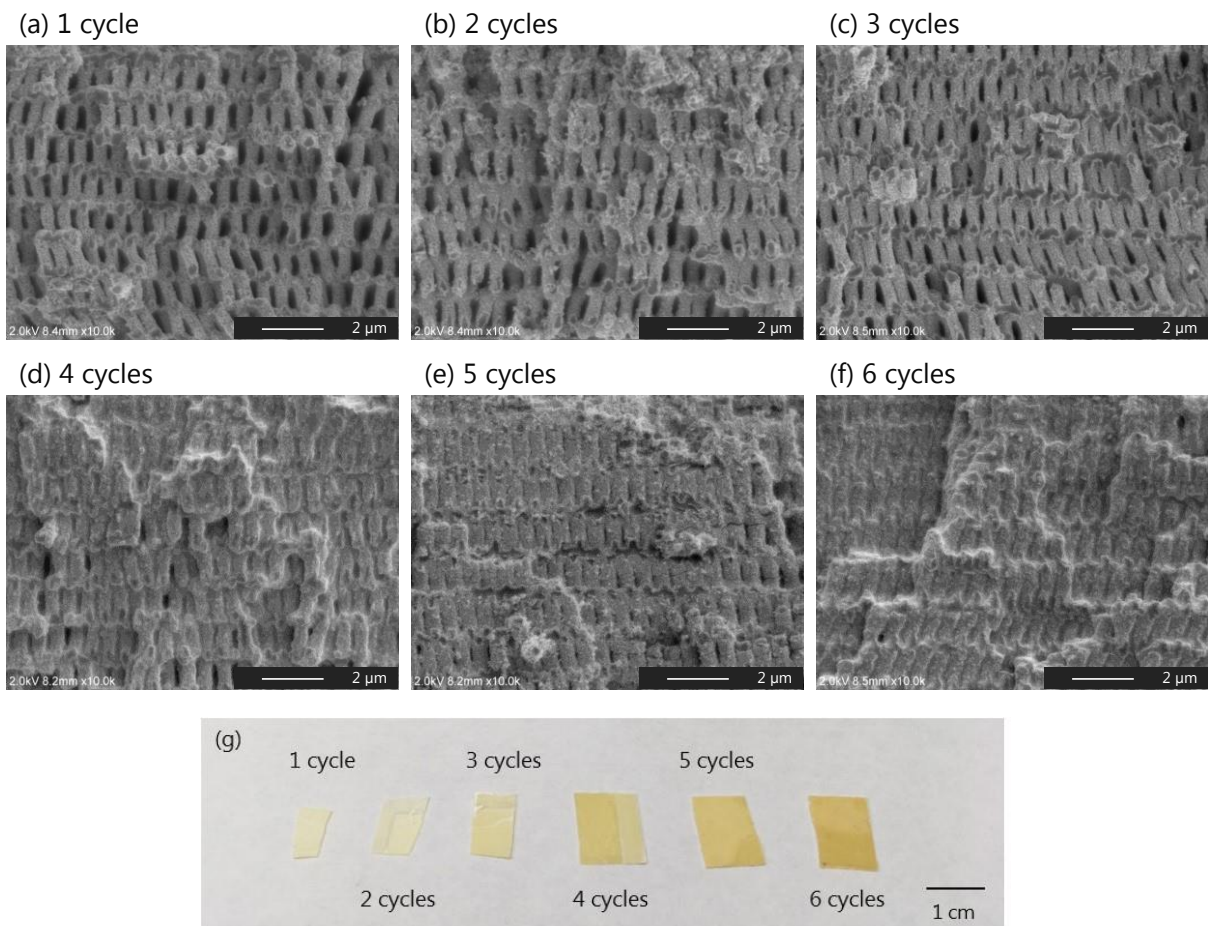


図 4.8 塗布型 ZnO 充填プロセスのサイクル数増加により得られた構造体の (a–f)断面 SEM 像および(g)サンプルの色の変化

## 4.4 酸化亜鉛三次元ナノ周期構造体の構造評価

### 4.4.1 酸化亜鉛三次元反転構造の作製

テンプレートとして利用した SU-8 を除去するために、図 4.8 に示したサンプルに対して 410°C 4hr でポストバークを実施した。得られたそれぞれの構造体の断面 SEM 像を図 4.9 および図 4.10 に示す。その結果、充填プロセスが 1~6 サイクルいずれの場合においても ZnO の 3D ナノ周期構造体形成が確認された。しかしながら、1~3 サイクルの構造体は周期構造が乱れることがわかり、これは SU-8 テンプレートの除去および ZnO 前駆体の収縮が原因であると考えられる。また、1 サイクルの構造体は表面付近から基板界面付近に向かうにつれて膜厚方向における構造サイズが徐々に小さくなることがわかった。この原因として、(1)SU-8 が除去された ZnO の 3D 反転構造が上部の荷重により崩れた、または(2)SU-8 の気化が表面付近より基板界面付近の方が早く始まるために ZnO が形成される前にテンプレートが収縮したためと考えられる。この特徴的な構造サイズの変化について加熱条件(ポストバーク温度、昇温・降温プロセス)のより詳細な検討を行うことで、最初に作製した SU-8 の 3D テンプレートに比べてより微細かつ階層的な構造サイズを有する反転構造を形成可能であると考えられる。一方、4 サイクル以上のサンプルにおいては周期構造の乱れも少なく、ほぼ完全に塗布型 ZnO がテンプレートの空隙部を埋め尽くしていた 6 サンプルの構造が最も欠陥の少ない反転構造を形成している。このことから、充填プロセスの増加にともなう皮膜厚の増加が、より強固な骨格形成および高密度な反転構造作製へと繋がることを実証した。また、図 4.10(f)に示した低倍率での断面 SEM 像から、最表面への過剰な被膜層形成も確認されず、表面から基板界面まで均一に 3D 反転構造を形成した。

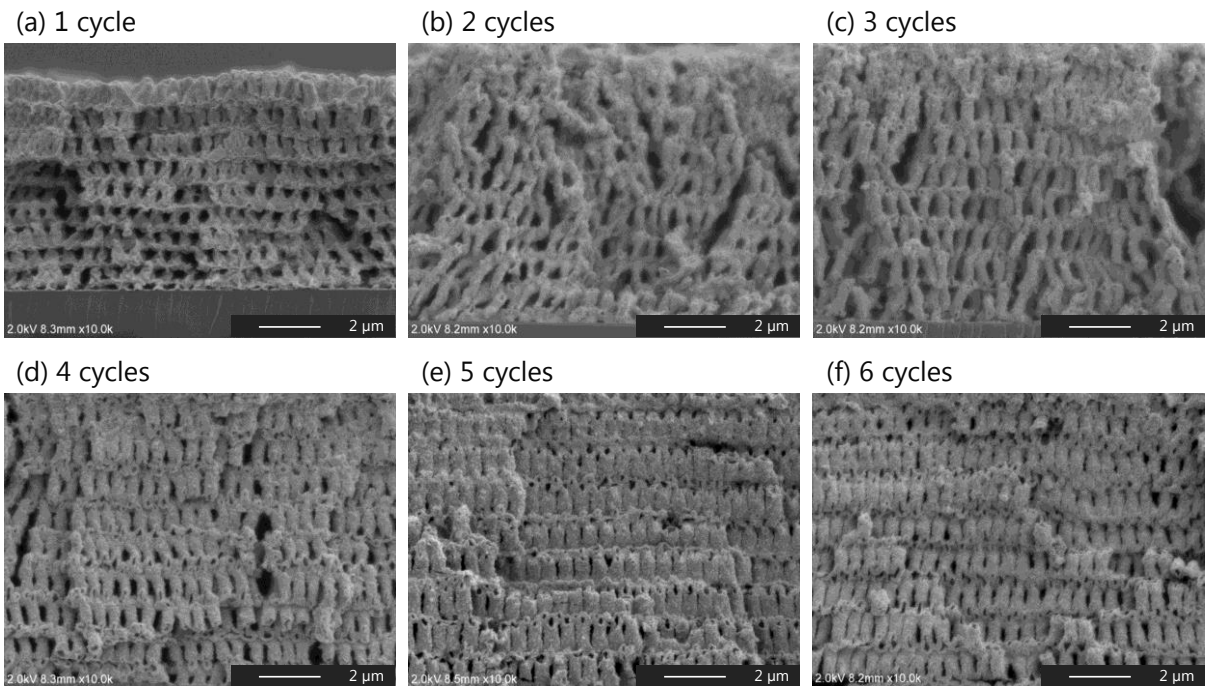


図 4.9 図 4.8(a-f)に対して 410°C 4hr で加熱した構造体の断面 SEM 像

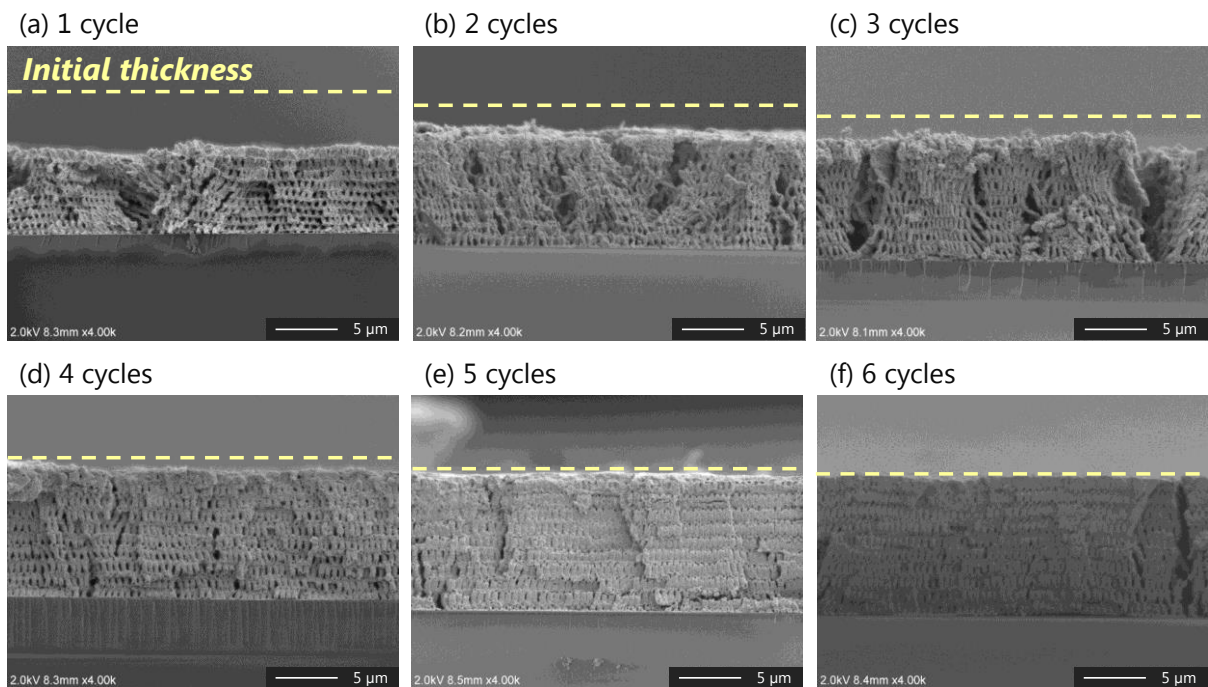


図 4.10 図 4.8(a-f)に対して 410°C 4hr で加熱した構造体の断面 SEM 像(低倍率)

ここで、充填プロセスが3サイクルから4サイクルのサンプルで形成される3D反転構造の周期性が大幅に改善されたことについて考察するために、同様のMOD溶液を用いて図4.11(a)に示すプロセスでガラス基板上にZnO膜を形成した。スピンコートおよび焼成プロセスを複数回実施することで得られた膜厚を図4.11(b)に示す。その結果、サイクル数の増加にともない形成される膜厚が大幅に増大することが確認された。図4.9に示すように、塗布型ZnOを焼成することで形成されるZnOは表面ラフネスが比較的大きいことから塗布した前駆体溶液が表面に付着しやすく、複数回塗布・焼成を繰り返すことで形成される表面ラフネスが膜厚の増大に寄与したものと考えられる。そして、3Dテンプレートに対する充填でも同様のことが考えられ、ZnO前駆体による皮膜厚の増大により反転構造の周期性が改善されたと考えられる。

以上のことより、PnPプロセスで作製した感光性樹脂の3Dナノ周期構造体をテンプレートとして利用し、塗布型ZnOを用いて3D反転構造を作製することで、一貫した非真空プロセスによるZnO 3Dナノ周期構造体の作製を実現した。

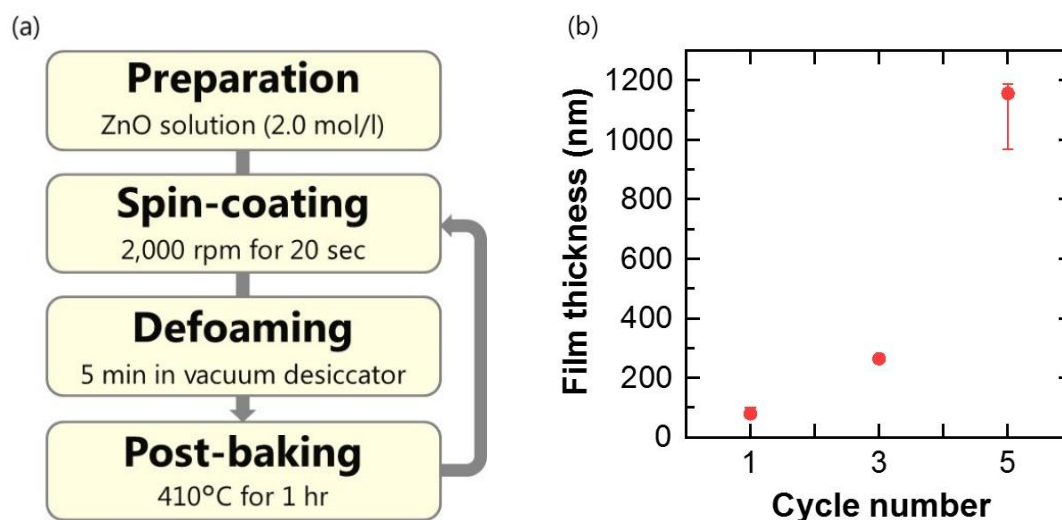


図 4.11 (a)ZnO 膜の形成プロセスおよび(b)サイクル数による膜厚の変化

#### 4.4.2 エネルギー分散型 X 線分析による構造体構成元素の解析

本項では、410°C 4hr のポストベークによってテンプレートとして利用した SU-8 および塗布型 ZnO の溶媒が除去され、図 4.9 で作製した 3D 反転構造が ZnO で形成されていることを、SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分析(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX)を用いて確認する。まず、図 4.10 で示した SEM 像より、ポストベークを行ったサンプルでは密着層(SU-8)が確認できず 3D 反転構造が基板上に直接形成されている。このことから、410°C 4hr のポストベークによって SU-8 が気化したものと考えられ、より微細な構造サイズであるテンプレートの方も気化したものと考えられる。つぎに、図 4.8(f)および図 4.9(f)に示したサンプルをより高倍率で観察した断

面 SEM 像を図 4.12 にそれぞれ示す. それらの像より, 図 4.12(a)では確認できていた膜厚方向に対する周期構造間の接続部が図 4.12(b)では確認できず, さらに皮膜構造のみが残っていることが断面 SEM 像から確認できた.

つぎに, ポストベーク前後の断面構造それぞれに対して EDX による元素分析を行い, 得られた結果を図 4.13 に示す. EDX は, EB 照射により発生する特性 X 線を検出し, エネルギーで分光することによって元素分析および組成分析を行うことができる. 本測定では加速電圧を 5.0 kV とし, 塗布型 ZnO および SU-8 の構成元素として Zn, O, C について元素分析を行い, 図 4.13(a), (b)どちらのサンプルに対しても Zn L $\alpha$  線 (1.025 keV), O K $\alpha$  線 (0.531 keV), および C K $\alpha$  線 (0.283 keV)において同定・定量が可能であった. ポストベーク前後のサンプルに対する元素分析の結果, SU-8 および塗布型 ZnO の溶媒由来と考えられる C の検出量が大幅に減少しており, ポストベークによりテンプレートおよび塗布型 ZnO の溶媒が気化したことが示唆された. また, 残留 C の分布を調べるために同サンプルにおいてそれぞれ 8 点同様に元素分析を行った結果を図 4.14 に示す. その結果, ポストベーク前後で残留 C の組成比の平均値が 47.8% から 3.5% と大幅に減少していることを確認した. なお, ポストベーク前の数値のばらつきは, 測定する箇所ではテンプレートである SU-8 の露出割合に依存するものである.

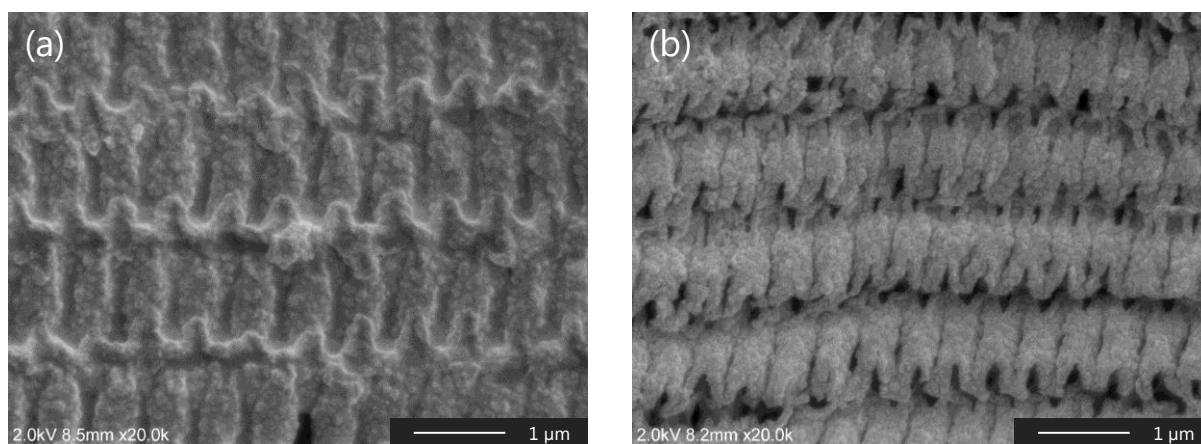
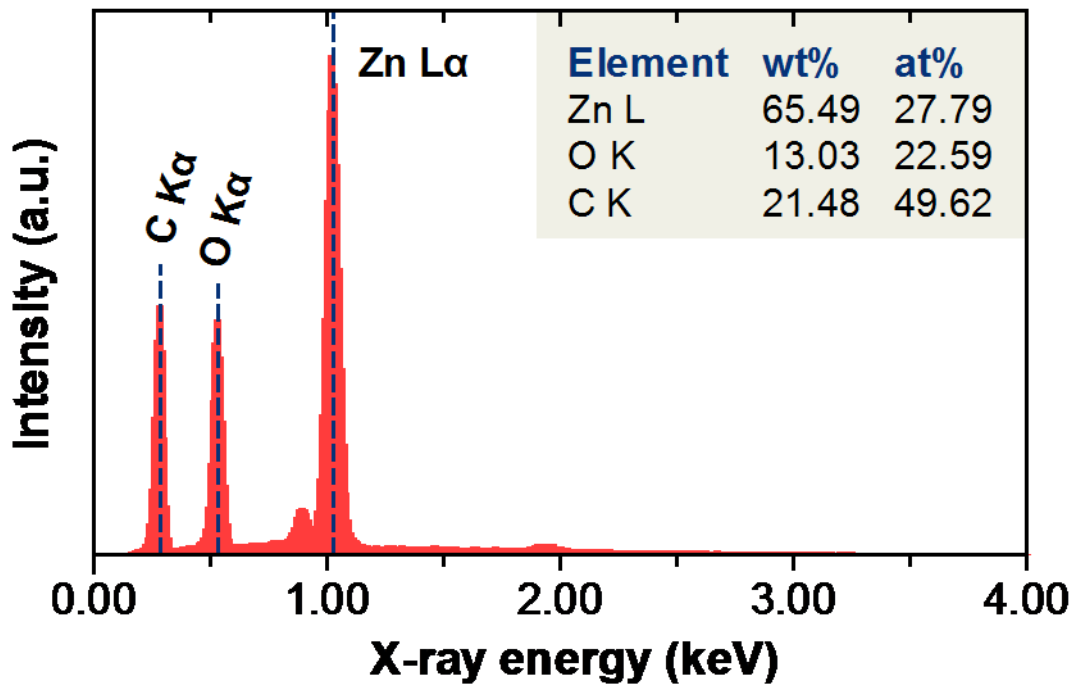


図 4.12 3D 構造体の断面 SEM 像(a)ポストベーク前, (b)ポストベーク後

(a)



(b)

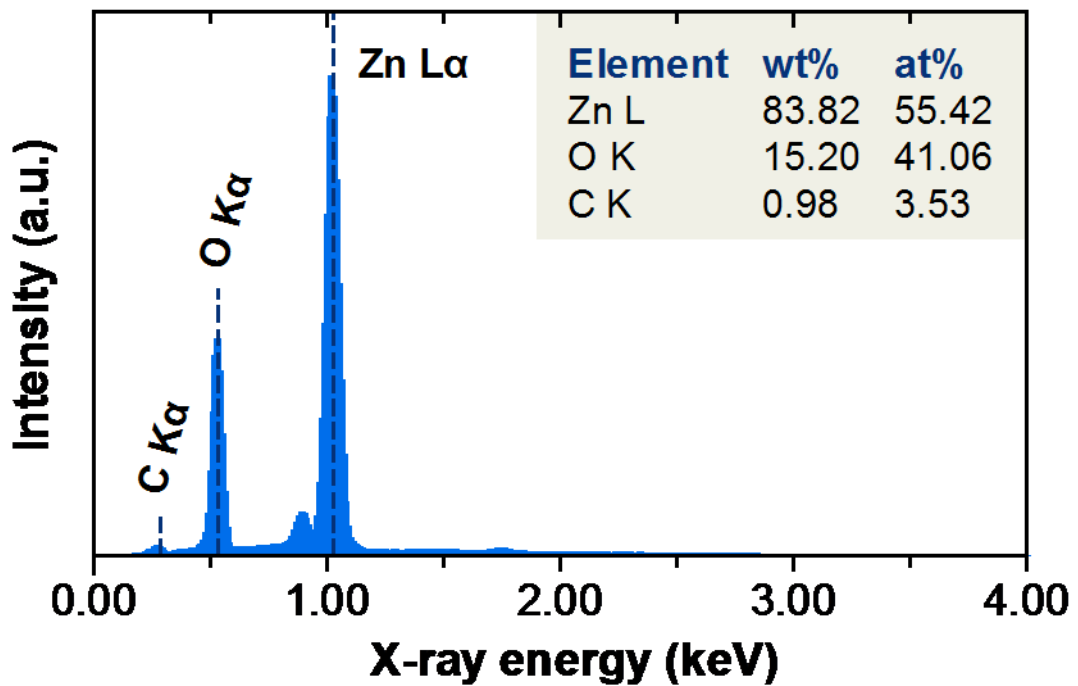


図 4.13 EDX による元素分析の結果(a)ポストバーク前, (b)ポストバーク後

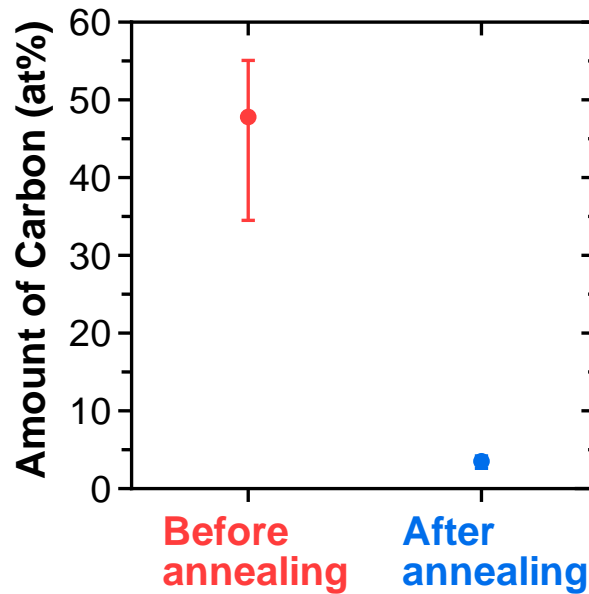


図 4.14 EDX の元素分析による残留 C のポストベーク前後での比較

本研究で用いた MOD 溶液により形成された ZnO 3D ナノ周期構造体の Zn と O の組成比についても調査するため、先述の残留 C と同様に元素分析を行った。図 4.15 に、ポストベーク前後の断面構造における Zn および O の組成比比較結果を示す。本測定においてもそれぞれ 8 点元素分析を実施し、平均値を算出した。その結果、塗布型 ZnO の焼成を行ったサンプルで Zn : O = 58.3 : 41.7 の結果が得られた。この組成比は、同じく非真空プロセスである化学溶液析出(chemical bath deposition, CBD)法[39]および水熱法[40]で形成した ZnO ナノロッドの組成比とほぼ同等であり、それらのプロセスで形成される ZnO ナノロッドと同等の組成比を有することがわかった。

以上のことから、本プロセスを用いることで MOD 溶液に必要となる焼成および SU-8 テンプレートの除去を同一のポストベークで実施でき、CBD 法や水熱法で形成される ZnO ナノロッドと同等の組成比を有する ZnO 3D ナノ周期構造体作製を実証した。



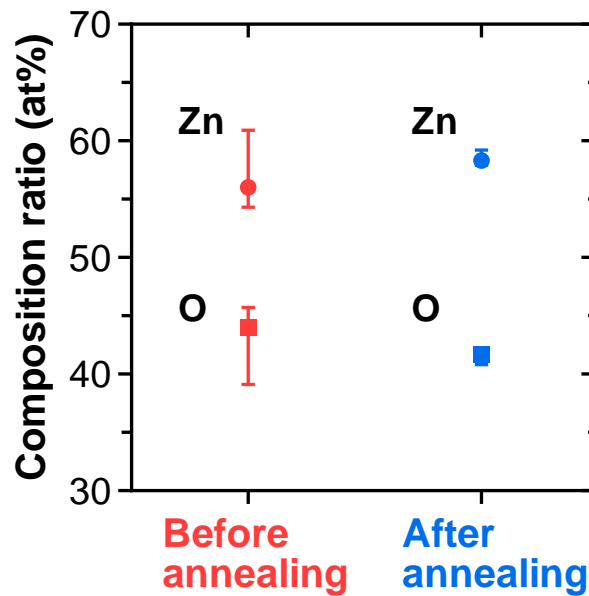


図 4.15 EDX の元素分析による Zn および O の組成比比較

#### 4.4.3 構造サイズ評価による収縮率の算出と理論計算との比較

第 1 章で述べたように, PhC や PnC は周期構造体の構造サイズなどによって特性が大きく変化することから, 発現する特性を容易に変更可能なことが利点である反面, 目的とする特性を得るためには構造サイズの厳密な構築が必要となる. そのため, PhC および PnC 応用に向けた周期構造体の作製プロセスにおいては, 理論計算で算出される理想的な構造サイズと実際に得られる構造サイズの差異は非常に重要な検討事項である. 本プロセスでは, SU-8 を用いた PnP プロセスにより 3D テンプレートを作製し, それに対して塗布型 ZnO を充填・焼成後, テンプレートのみを除去することで 3D 反転構造を形成した. そこで, (3.1)式で算出される膜厚方向の周期性を理想的な構造サイズとし, 実際に得られた SU-8 3D 周期構造体の断面 SEM 像, および最終的に形成した ZnO 3D 反転構造の断面 SEM 像から収縮率を算出する.

まず, 図 4.2 に示す SU-8 3D 周期構造体のサンプルおよび図 4.9(f)に示す ZnO 3D 反転構造(6 サイクル)のサンプルそれぞれに対して, 構造体の高さおよび面内方向の周期を測定した. 構造体の高さおよび面内方向の周期それぞれに対して標本数  $N$  を 100 とすることで, 図 4.16 に示す構造サイズの度数分布を作成した. また, 得られた構造サイズの平均値および収縮率を表 4.1 にまとめた. その結果, 構造体の高さおよび面内方向の周期いずれのサイズも約 16%の収縮率となった. 今回のプロセスでは, SU-8 の 3D テンプレートに対して塗布型 ZnO を充填することで反転構造を作製していることから, 塗布型 ZnO 自体の収縮に起因した面内方向における周期の収縮は小さいものと考えられる. このことについて, ZnO 3D 反転構造の収縮メカニズムに関する

構造体断面(2D)の概略図を図 4.17 に示す. 図 4.17 より, ポストバーク中に充填した ZnO 前駆体のみ収縮が生じてても ZnO の皮膜厚が減少するのみであり, 面内方向の周期サイズ変化には寄与しない(図 4.17(c,d)). 一方, SU-8 はポストバーク後に完全に気化しているため加熱中に 3D テンプレートの収縮・気化が生じ, ZnO 前駆体はその構造に追従することが考えられる(図 4.17(e,f)).

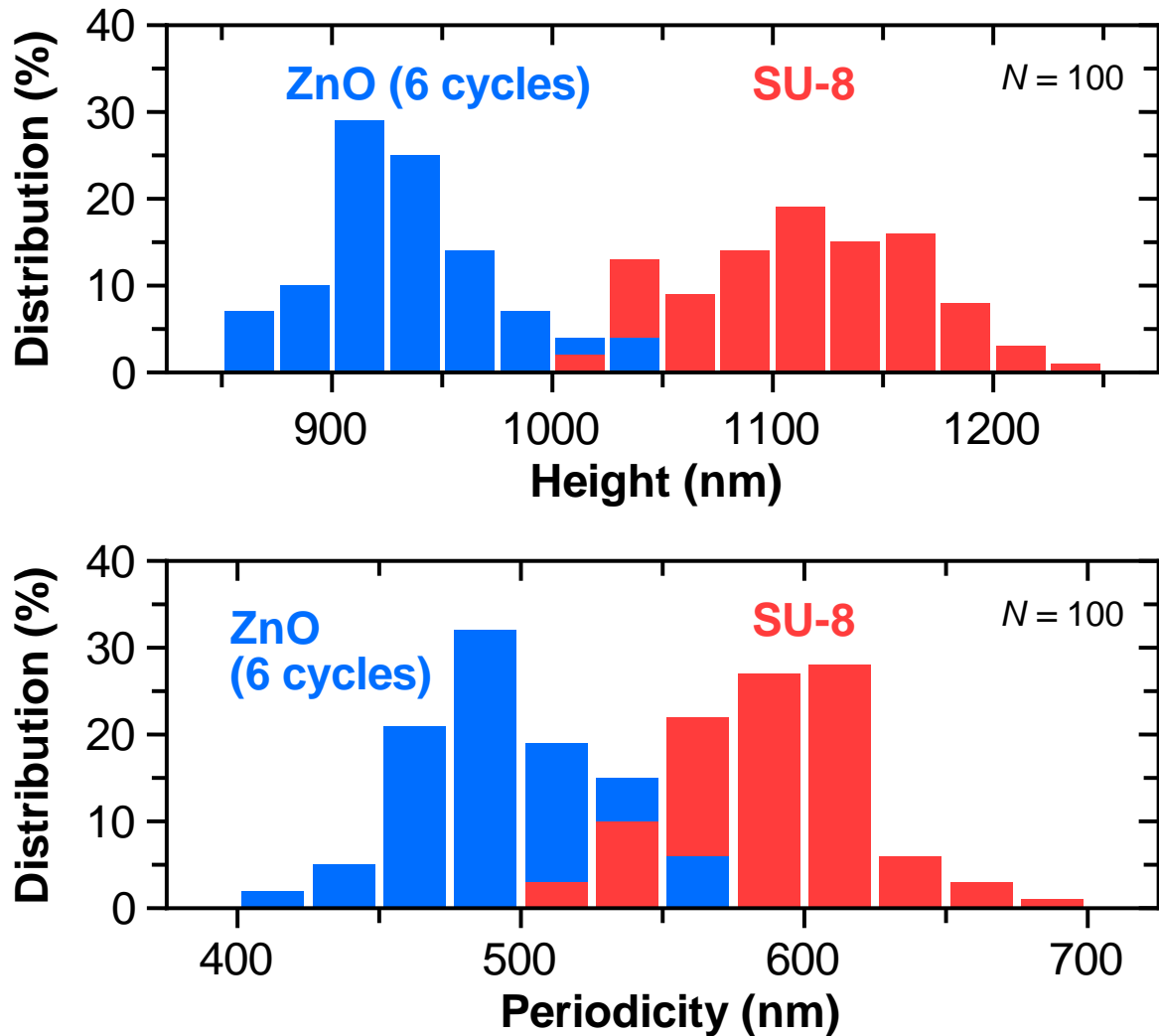


図 4.16 3D 構造体の高さおよび面内方向の周期に関する度数分布

表 4.1 3D 構造体の高さおよび面内方向の周期の平均値および収縮率

Structures	Height	Periodicity in in-plane direction
SU-8 template	1115 nm	589 nm
ZnO 3D structure (6 cycles)	935 nm	495 nm
Shrinkage factor	16.1%	16.0%

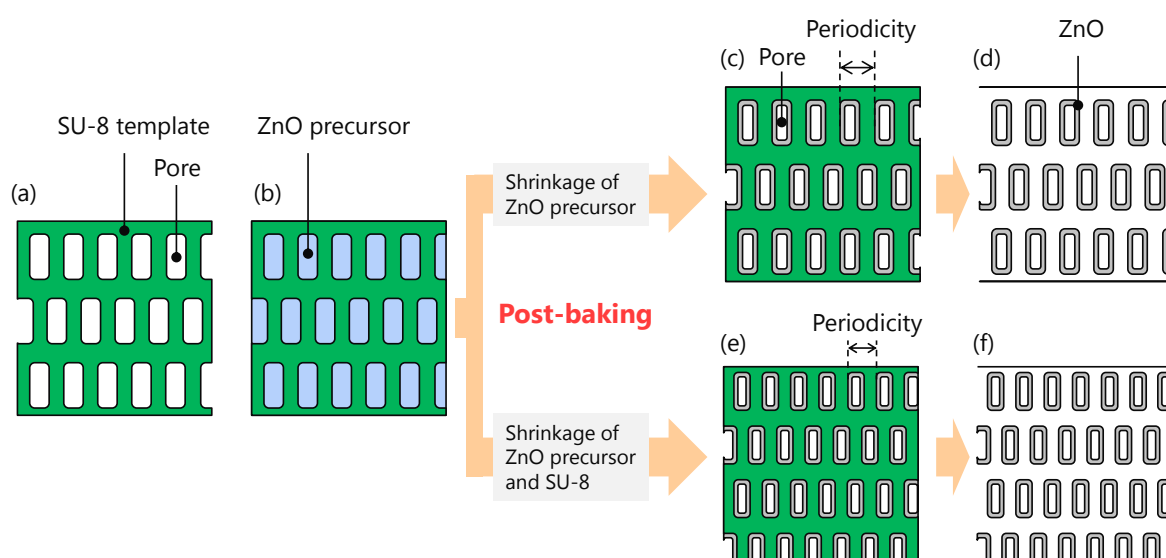


図 4.17 ZnO 3D 反転構造の収縮メカニズムに関する構造体断面(2D)の概略図

また、この収縮過程については充填プロセスが 1 サイクルの場合により顕著に現れている。充填プロセス 1 サイクルの場合に形成された、ポストバーク前後における 3D 構造体の断面 SEM 像とその 2D 概念図を図 4.18 に示す。まず、ポストバーク前では (図 4.18(a)), 充填プロセス後の断面 SEM 観察を行うことで、2D 概念図で示すようにテンプレート、テンプレート構造に沿って形成された ZnO 前駆体の皮膜、および空隙部が確認できる。このとき既に ZnO 前駆体が固化していた場合、ポストバークを実施することでテンプレートが炭化して飛ばされることで、テンプレート部分のみが空隙部となった ZnO 反転構造が得られると考えられる。しかしながら、実際にポストバーク後の構造体を観察した結果(図 4.18(b)), テンプレートである SU-8 が除去されただけの単純な反転構造にはならず、テンプレートが取り除かれた部分の ZnO 皮膜が閉じた状態になっていることが確認された。このことから、テンプレート除去後に ZnO 皮膜が形状変化していることから、充填プロセス後には ZnO 皮膜が完全には固化していないことが示唆される。

上記で提案した収縮メカニズムより，面内方向の周期に関する収縮は SU-8 テンプレートの収縮が大きな要因であったと示唆される．さらにこのことは，膜厚方向の周期に関する収縮にも影響しているものと考えられる．このように SU-8 のテンプレートを用いた 3D 反転構造作製プロセスにおいて，テンプレートの収縮および除去過程に着目した報告はなく，厳密にポストバーク条件を検討することで構造サイズの制御が可能と考えられる．

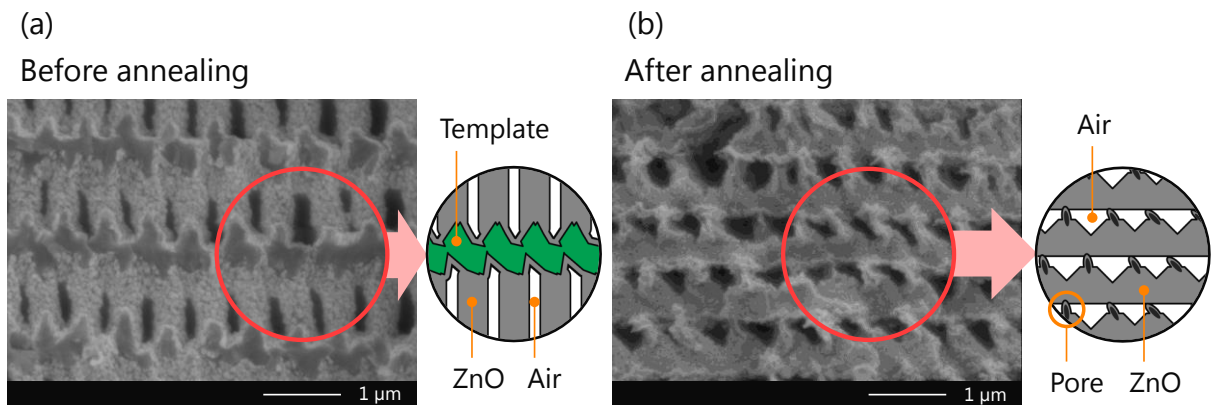


図 4.18 充填プロセス 1 サイクルの場合に形成された 3D 構造体の断面 SEM 像とその 2D 概念図，(a)ポストバーク前および(b)ポストバークバーク後

つぎに，本プロセスにおける一連の収縮率について検討する．第 3 章で述べたように，本研究で用いた 3D テンプレートの作製には PnP プロセスを用いており，形成される 3D テンプレートの膜厚方向における周期は(3.1)式で示した Talbot 距離( $Z_T$ )から理論的に算出可能である．図 4.19 に，(3.1)式から算出した SU-8 中の Talbot 距離，SU-8 テンプレートおよび作製した ZnO 3D 反転構造(6 サイクル)の実測値を示す．また，その結果から得られた膜厚方向における周期の収縮率を表 4.2 にまとめた．その結果，理論モデルと比較して SU-8 3D テンプレート作製では 29.2%の収縮率となり，最終的に形成された ZnO 3D 反転構造では 36.8%の収縮率となることがわかった．これらの結果から，目的とする構造体サイズ形成のためには収縮率を考慮する必要性が示唆され，本プロセスにおいては今回得られた収縮率が PnP プロセスで使用する PSM 設計などにおける一つの設計指針となると考えられる．

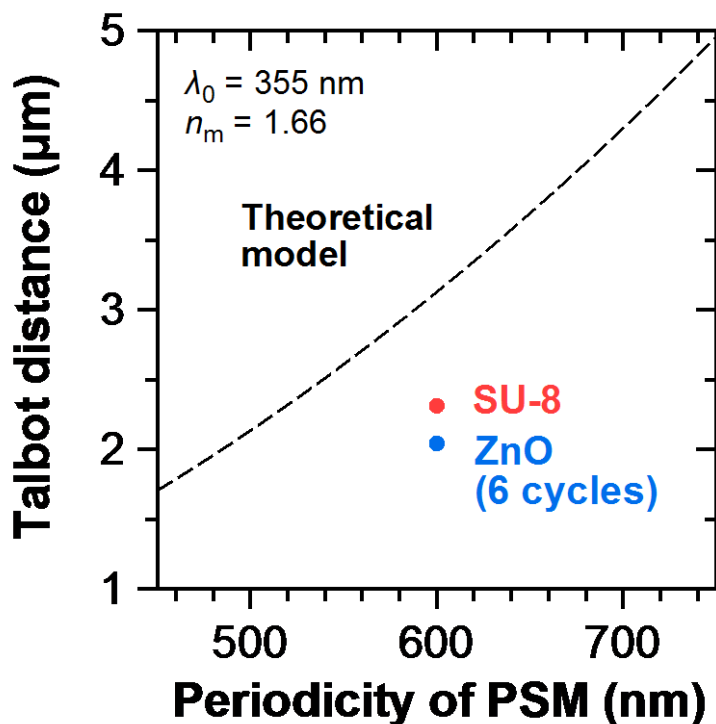


図 4.19 3D 構造体膜厚方向の周期に関するまとめ

表 4.2 3D 構造体膜厚方向の周期の収縮率

Structures	Periodicity in thickness direction	Shrinkage factor
Theoretical (Talbot)	3.23 $\mu\text{m}$	—
SU-8 template	2.31 $\mu\text{m}$	29.2 $\pm$ 1.4%
ZnO 3D structure (6 cycles)	2.04 $\mu\text{m}$	11.8% (vs. SU-8) 36.8 $\pm$ 1.2% (vs. Talbot)

## 4.5 酸化亜鉛の三次元ナノ周期構造体の特性評価

### 4.5.1 紫外可視分光測定による光学特性評価

作製した ZnO 3D ナノ周期構造体において、フォトニックバンドギャップの形成などの光学特性を評価するため、UV-Vis 測定装置を用いて SU-8 3D テンプレートおよび ZnO 3D ナノ周期構造体の反射率スペクトルを測定した。得られた反射率スペクトルの結果を図 4.20 に示す。その結果、SU-8 テンプレートでは波長 410 nm、ZnO 3D 周期構造体では波長 450 nm で反射ピークが見られた。また、SU-8 テンプレートの反射スペクトルでは 1000~1300 nm で反射率の低減が見られたが、これはテンプレートと基板界面に存在する密着層の影響と考えられる。一方、ZnO 3D ナノ周期構造体の反

射スペクトルでは波長 400 nm 付近より短波長側で ZnO の吸収と考えられる急峻な反射率の低下が確認された。ZnO 3D ナノ周期構造体において、今回測定した波長領域にはフォトニックバンドギャップの形成を示す反射率の特異な変化(特定の波長域において反射率が 100%になる)は見られなかった。しかしながら、図 4.20 において波長 450 nm で見られる反射率のピークについては、その波長域にフォトニックバンドギャップは形成されているものの、ZnO 3D 構造体の周期構造の乱れや構造欠陥により反射率が 60%まで低下した可能性も示唆される。また、より優れた反射率ピークを確認するために、波長 1400 nm 以上の赤外波長領域についての測定や、測定対象となる構造体の角度を変化させた場合についても検討する必要があると考えられる。

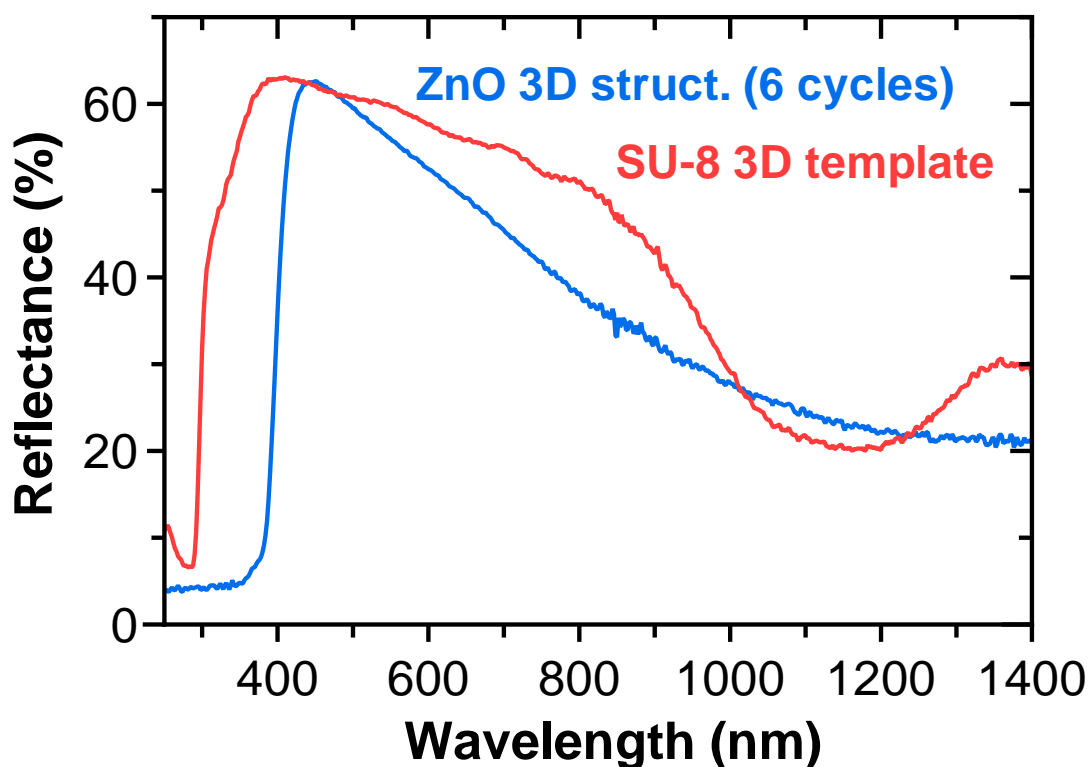


図 4.20 SU-8 テンプレートと ZnO 3D 反転構造(6 サイクル)の反射率

#### 4.5.2 温度波熱分析による熱拡散率の評価

本プロセスにより形成した ZnO 3D ナノ周期構造体の熱物性を評価するため、温度波熱分析(thermal wave analysis, TWA)法(ai-Phase Mobile, アイフェイズ)を用いて図 4.2 に示した SU-8 3D テンプレート、および図 4.9(f)に示した ZnO 3D ナノ周期構造体(6 サイクル)の熱拡散率を測定した。TWA 法は、測定試料表面で発生させた温度波(周期発熱)が厚さ方向へ拡散し、裏面に達した際に生じる振幅の減衰と位相の遅れを解析することで熱拡散率が算定される[41–46]。この測定手法では、(4.1)式を変形すること

により熱拡散率  $\alpha$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]が算出される.

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4} \quad (4.1)$$

ここで,  $\Delta\theta$ は位相差[rad],  $\omega$ は角周波数[rad/s],  $d$ は試料膜厚[m]である. 図 4.21 に, TWA 法により測定した SU-8 3D テンプレートおよび ZnO 3D ナノ周期構造体(6 サイクル)の熱拡散率を示す. ここで, 熱拡散率は熱伝導率  $\kappa$  [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ], 密度  $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ], および比熱容量  $c_p$  [ $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ]を用いて(4.2)式のように定義される.

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_p} \quad (4.2)$$

通常, ZnO および SU-8 の熱伝導率はそれぞれ $\sim 100 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ [47–49],  $0.2 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であるが, 得られた熱拡散率は近い値になることがわかった. 測定対象である SU-8 3D テンプレートおよび ZnO 3D ナノ周期構造体(6 サイクル)の構造密度をどちらも同じと仮定した場合, それぞれの密度  $\rho$  と比熱容量  $c_p$  の積は ZnO ( $\rho = 5606 \text{ [kg}/\text{m}^3$ ,  $c_p = 494 \text{ [J}/\text{kg}\cdot\text{K}]$ )[50]の方が SU-8 ( $\rho = 1190 \text{ [kg}/\text{m}^3$ ,  $c_p = 1.2 \times 10^3 \text{ [J}/\text{kg}\cdot\text{K}]$ )[51]よりも約 2 倍大きくなる. さらに, 今回得られた熱拡散率  $\alpha$  の差は僅かであったことから, (4.2) 式より ZnO 3D 構造体の熱伝導率は SU-8 の熱伝導率と同じオーダーであると予期される. 先行研究において, 周期構造体が形成された 1D・2D PnC においては熱伝導率の大幅な低減が見られていることから[52–54], 本研究で形成した ZnO 3D ナノ周期構造体の熱伝導率低減への影響も期待される. しかしながら, 今回は基板上的 ZnO 3D ナノ周期構造体に関する熱拡散率を測定していることから, 構造体だけの厳密な熱伝導率評価のためには, 基板間の界面熱抵抗, 3D 構造体の密度, 結晶粒界での界面散乱などの影響を考慮する必要があるため, さらなる評価・検討を要する.

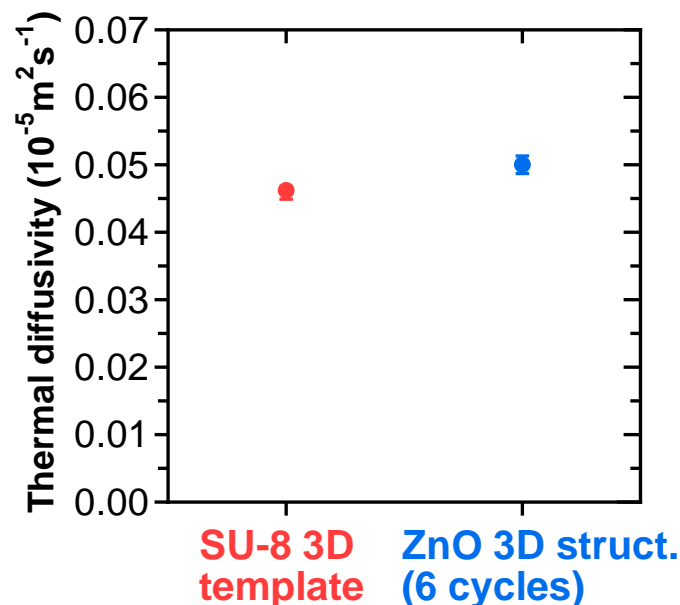


図 4.21 SU-8 テンプレートと ZnO 3D 反転構造(6 サイクル)の熱拡散率

## 4.6 まとめ

本章では、感光性樹脂(SU-8)の 3D ナノ周期構造体をテンプレートとして利用し、塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスによる 3D 反転構造作製について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

まず、塗布型 ZnO を 3D テンプレートにスピコート・脱泡を介した充填後、400°C 1hr の条件でポストバークを実施した結果、空隙部は一部確認できたものの 3D 周期構造体が大きく崩れていることがわかった。これは、ポストバークにより ZnO 反転構造の形成前にテンプレートが収縮・倒壊したためと考えられ、3D 反転構造作製に向けてはテンプレート除去の前に ZnO 反転構造の基礎となる骨格形成が必要であることが示唆された。そこで、第 2 章でゲル-NIL プロセスの際に ZnO を温度 220°C の条件で ZnO 前駆体をゲル化させていたことを利用し、反転構造の骨格形成を実施した。その結果、220°C 1hr の加熱条件で周期構造が崩壊してしまった塗布型 ZnO を塗布していない 3D テンプレートに対して、1~6 サイクルの充填プロセスを実施したサンプルはいずれの場合もテンプレートの崩壊は見られなかった。また、サイクル数を増加させることで ZnO 前駆体の皮膜厚が増加し、6 サイクル実施することで今回使用した 3D テンプレートの空隙部を ZnO 前駆体で埋め尽くすことがわかった。

つぎに、前駆体溶液中の溶媒除去およびテンプレート除去のために 410°C 4hr の条件でポストバークを実施した。その結果、1~6 サイクルのサンプル全てにおいて ZnO 3D 反転構造が得られ、充填プロセスのサイクル数によって構造欠陥および構造サイズへの影響の変化が確認された。また、ZnO 前駆体により形成した ZnO 薄膜の膜厚がスピコート回数によって大きく増加することから、充填プロセスが 4 サイクル以上の場合には前駆体の皮膜厚が急激に増加したために構造欠陥が少なくなったのではないかと考えた。以上のことから、本研究で実施した充填プロセスは、従来は ALD 法などで実施されていたテンプレートの保護・反転構造の骨格形成に有効であることが示唆された。

EDX による元素分析では、3D テンプレートに塗布型 ZnO を充填したサンプルとポストバーク後のサンプルの測定結果を比較することで構成元素および組成比の変化を評価した。比較した測定結果より、ポストバーク後のサンプルから炭素の検出量が 47.8% から 3.5% へと大幅に減少していることが確認され、ZnO 前駆体の残留溶媒およびテンプレートが除去されたことを SEM および EDX 両方の観点から確認した。また、ZnO 3D 反転構造体の構成元素の組成比分析では、CBD 法や水熱法で形成される ZnO ナノロッドと同等(Zn : O = 58.3 : 41.7)の組成比を有することがわかった。

3D 反転構造の構造サイズおよび収縮率を評価した結果、構造体の高さおよび面内方向の周期に関する収縮率は、テンプレートに対してどちらも約 16% であった。さらに、Talbot 距離で算出される理論値に対して最終的に得られる構造サイズの収縮率は 36.8% であった。このことから、厳密な構造サイズの制御が必要とされる PhC および PnC への応用に向けて、PSM 等の設計指針の一つとなる参考値が得られた。



## 参考文献

- [1] M. Deubel, M. Wegener, A. Kaso, and S. John, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No.11, 1895 (2004)
- [2] D. Chanda, L. Abolghasemi, P. R. Herman, *Opt. Express*, **14**, No.19, 8568 (2006)
- [3] Y. C. Chen, J. B. Geddes III, J. T. Lee, P. V. Braun, and P. Wilzius, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 241103 (2007)
- [4] D. Shir, H. Liao, S. Jeon, D. Xiao, H. T. Johnson, G. R. Bogart, K. H. A. Bogart, and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **8**, No.8, 2236 (2008)
- [5] Y.-S. Nam, S. Jeon, D. J.-L. Shir, A. Hamza, and J. A. Rogers, *Appl. Opt.*, **46**, No.25, 6350 (2007)
- [6] L. L. Yuan, and P. R. Herman, *Sci. Rep.*, **6**, 22294 (2016)
- [7] F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990)
- [8] F. S. Bates, *Science*, **251**, 898 (1991)
- [9] T. L. Breen, J. Tien, S. R. J. Oliver, T. Hadzic, and G. M. Whitesides, *Science*, **284**, 948 (1999)
- [10] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, and J. F. Douglas, *Nat. Mater.*, **8**, 354 (2009)
- [11] K. Terzaki, N. Vasilantonakis, A. Gaidukeviciute, C. Reinhardt, C. Fotakis, M. Vamvakaki, and M. Farsari, *Opt. Mater. Express*, **1**, No.4, 586 (2011)
- [12] S. H. Wong, M. Thiel, P. Brodersen, D. Fenske, G. A. Ozin, M. Wegener, and G. V. Freymann, *Chem. Mater.*, **19**, 4213 (2007)
- [13] Y. Jun, P. Nagpal, and D. J. Norris, *Adv. Mater.*, **20**, 606 (2008)
- [14] A. Feigel, Z. Kotler, B. Sfez, A. Arsh, M. Klebanov, and V. Lyubin, *Am. Inst. Phys.*, **77**, No.20, 3221 (2000)
- [15] A. Feigel, M. Veinger, B. Sfez, A. Arsh, M. Klebanov, and V. Lyubin, *Am. Inst. Phys.*, **83**, No.22, 4480 (2003)
- [16] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, and J. Bur, *Nature*, **394**, 251 (1998)
- [17] Y.-H. Ye, T. S. Mayer, I.-C. Khoo, I. B. Divliansky, N. Abrams, and T. E. Mallouk, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3637 (2002)
- [18] J. Davidoff, I. Davies, D. Roberson, *Nature*, **398**, 203 (1999)
- [19] J. S. King, C. W. Neff, C. J. Summers, W. Park, S. Blomquist, E. Forsythe, and D. Morton, *Am. Inst. Phys.*, **83**, No.13, 2566 (2003)
- [20] H. Zhang, T. Shi, D. J. Wetzel, R. G. Nuzzo, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **28**, 742 (2016)
- [21] J. S. King, E. Graugnard, O. M. Roche, D. N. Sharp, J. Scrimgeour, R. G. Denning, A. J. Turberfield, and C. J. Summers, *Adv. Mater.*, **18**, 1561 (2006)
- [22] Y. Liu, S. Wang, J. W. Lee, and N. A. Kotov, *Chem. Mater.*, **17**, 4918 (2005)
- [23] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, and V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999)

- [24] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001)
- [25] J. H. Moon, and S. Yang, *Opt. Express*, **14**, No.13, 6297 (2006)
- [26] F. G.-Santamaría, M. Xu, V. Lousse, S. Fan, P. V. Braun, and J. A. Lewis, *Adv. Mater.*, **19**, 1567 (2007)
- [27] Y. C. Chen, J. B. Geddes III, J. T. Lee, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 241103 (2007)
- [28] V. Ramanan, E. Nelson, A. Brzezinski, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173304 (2008)
- [29] M. S. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. V. Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Nat. Mater.*, **7**, 543 (2008)
- [30] D. Shir, E. C. Nelson, Y. C. Chen, A. Brzezinski, H. Liao, P. V. Braun, P. Wiltzius, K. H. A. Bogart, and J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 011101 (2009)
- [31] D. J. Shir, E. C. Nelson, D. Chanda, A. Brzezinski, P. V. Braun, and J. A. Rogers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, No.4, 783 (2010)
- [32] H. Zhang, X. Yu, and P. V. Braun, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 277 (2011)
- [33] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyada, A. Ishikawa, and S. Kawata, *Opt. Express*, **14**, No.2, 800 (2006)
- [34] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. V. Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Science*, **325**, 1513 (2009)
- [35] H. Park, C. Ahn, H. Jo, M. Choi, D. S. Kim, D. K. Kim, S. Jeon, and H. Choe, *Mater. Lett.*, **129**, 174 (2014)
- [36] 張敏, 奈良先端科学技術大学院大学 修士論文, (2012)
- [37] S. Nejati, and K. K. S. Lau, *Nano Lett.*, **11**, 419 (2011)
- [38] H. Han, U. Bach, Y.-B. Chen, and R. A. Caruso, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 213510 (2007)
- [39] O. F. Farhat, M. M. Halim, M. J. Abdullah, M. K. M. Ali, and N. K. Allam, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, 720 (2015)
- [40] A. H. Kurda, Y. M. Hassan, and N. M. Ahmed, *World J. Nano Sci. Eng.*, **5**, 34 (2015)
- [41] アイフェイズ, <http://www.ai-phase.co.jp/>
- [42] R. Kato, A. Maesono, and Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3653 (1993)
- [43] J. Morikawa, and T. hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1484 (1998)
- [44] F. Takahashi, K. Ito, J. Morikawa, T. Hashimoto, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, No.10, 7200 (2004)
- [45] J. Morikawa, C. Leong, T. Hashimoto, T. Ogawa, Y. Urata, S. Wada, M. Higuchi, and J. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **103**, 063522 (2008)
- [46] T. Murakami, K. Ebisawa, K. Miyao, and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, No.2, 187 (2014)
- [47] J. A.-Quintana, E. Martinez, E. P.-Tijerina, S. A. P.-García, and J. R.-Viejo, *J. Appl. Phys.* **107**, 063713 (2010)
- [48] Z. X. Huang, Z. A. Tang, J. Yu, and S. Bai, *Physica B*, **406**, 818 (2011)

- [49] N. V.-Schäubler, T. Jaeger, Y. E. Romanyuk, S. Populoh, C. Mix, G. Jakob, and A. Weidenkaf, *Phys. Status Solidi RRL*, **7**, No.5, 364 (2013)
- [50] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and R. Heath, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 718 (2010)
- [51] J. Bovatsek, A. Tamhankar, R. S. Patel, N. M. Bulgakova, and J. Bonse, *Thin Solid Films*, **518**, 2897 (2010)
- [52] J.-L. Lai, C.-J. Liao, and G.-D. J. Su, *Sensors*, **12**, 16390 (2012)
- [53] P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson III, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. E.-Kady, *Nano Lett.*, **11**, 107 (2011)
- [54] J. Maire, and M. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JE09 (2014)

## 第 5 章 結論

### 5.1 本研究の総論

本研究では、フォトン・フォノンが操作可能となる PhC や PnC などの周期構造体作製プロセスについて着目し、塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスによる多次元(2D, 3D)周期構造体の新規作製プロセス確立を目的とした。そこで、4つの研究課題に取り組んだ結果、以下の結論を得た。

第2章では、本研究で提案したゲル-NIL プロセスによる 2D PhC の作製および、光学シミュレーションによりライトマネジメントデバイスとして適用可能な光学特性を有するナノパターン構造について検討した。本プロセスで使用した ZnO MOD 溶液は、プリベーク条件 220°C 5 min, 焼成条件 400°C 1 hr で光学バンドギャップ 3.27 eV を有する ZnO 薄膜が得られることを Tauc プロットによって確認した。PDMS モールドを用いたゲル-NIL プロセスにより ZnO の 2D PhC を作製した結果、従来の熱-NIL プロセスと比較して、作製されるナノパターンのサイズエラーが大幅に改善された(幅方向: 8%, 高さ方向: 3%)。また、そのインプリント時間は従来の約 1/10 であり、高スループットで高精度なパターンングを実証した。ゲル-NIL プロセスによるプリベークにより前駆体溶液の粘性が高くなり、インプリント中にナノパターンが崩れることを抑制していることが示唆された。

光学シミュレーションソフト BandSOLVE を使用した PhC の特性評価では、作製した ZnO の 2D PhC は EO 効果による光スイッチとしての特性が見られなかった。そこで、ZnO ナノパターンの形状と周期を変化させてフォトニックバンド構造を解析することで光スイッチとして機能する条件を検討した。その結果、屈折率を変化させることで波長 1063 nm 付近にフォトニックバンドギャップが形成される形状・周期条件を見出すことができ、汎用性が高く安価な波長 1064 nm のレーザーの適用可能範囲であることが示唆された。

第3章では、感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体形成に向けた PSM の作製および UV レーザーシステムを構築し、ポジ型・ネガ型レジストに対してプロセス条件の検討および構造体作製を行った。まず、波長 355 nm のパルスレーザーを用いて PnP プロセスで使用するレーザー照射システムを構築し、本研究で使用する PDMS の PSM により形成される三次元的な光強度分布を光学シミュレーションにより解析した。SAMIM を利用した PSM を介さない PnP プロセスでは、感光性樹脂表面と PSM の等角接触の重要性を示唆した。さらに、光学シミュレーションで設計した PSM を用いることで、厚膜用ポジ型レジスト(AZ P4620)に対して 3D ナノ周期構造体の形成を実証した。

ネガ型レジスト(SU-8)に対する PnP プロセスにおいてプロセス条件を変化させることで、レーザーの照射強度および PEB 条件が形成される 3D ナノ周期構造体に大きく影響することを確認した。さらに、一般的にフォトリソグラフィで使用される際の

PEB 温度よりも低い温度によって 3D ナノ周期構造体を形成した。これらの結果より、PnP プロセスを用いた 3D 構造体の作製では、PSM を変更して構造サイズを変化させるだけではなく、目的とする 3D 構造体に応じてポジ型・ネガ型レジストを使い分けることで PnP プロセスにより形成可能な 3D 構造体の高い設計自由度を示唆した。

第 4 章では、感光性樹脂の 3D ナノ周期構造体をテンプレートとして利用し、塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスによる 3D 反転構造作製について検討した。まず、塗布型 ZnO を 3D テンプレートに充填後、感光性樹脂の耐熱温度を超過する温度でのポストバークでは ZnO 反転構造の形成前に 3D テンプレートが大きく崩れることを確認した。その結果、充填・除去による 3D 反転構造体作製においては、ポストバーク前に ZnO 反転構造の骨格形成が必要であることが示唆された。感光性樹脂の 3D テンプレートが崩れてしまう 220°C 1hr の加熱条件をプリバーク条件として採用し、充填・脱泡・プリバークを繰り返した結果、6 サイクル実施することで今回使用した 3D テンプレートの空隙部を ZnO 前駆体で埋め尽くすことがわかった。また、サイクル数を増加させることで ZnO 前駆体の皮膜厚が増加し、3D テンプレートの最表面から密着層との界面まで均一に充填されることが確認された。

3D テンプレートに充填された ZnO 前駆体にはまだ溶媒が残存していることから、前駆体溶液中の溶媒除去および感光性樹脂のテンプレート除去のために 410°C 4hr の条件でポストバークを実施した。その結果、1~6 サイクルのサンプル全てにおいて ZnO 3D 反転構造が得られ、充填プロセスのサイクル数に応じて構造欠陥および構造サイズへの影響の差異が確認された。EDX による元素分析では、3D テンプレートに塗布型 ZnO を充填したサンプルとポストバーク後のサンプルの測定結果を比較することで構成元素および組成比の変化を評価した。比較した測定結果より、ポストバーク後のサンプルから炭素の検出量が大幅に減少していることから、ZnO 前駆体の残留溶媒および感光性樹脂のテンプレートが除去されたことを SEM および EDX 両方の観点から確認した。また、3D 反転構造体の構成元素のほとんどは Zn および O であり、その組成比は CBD 法や水熱法で形成される ZnO ナノロッドと同等の Zn : O = 58.3 : 41.7 であった。以上のことから、塗布型 ZnO の焼成による多結晶 ZnO の形成およびテンプレート除去を同一のポストバークで行えることを実証した。さらに、得られた 3D 反転構造の構造サイズおよび収縮率を評価することで、光学シミュレーションによる理論値およびテンプレートに対して最終的に得られる構造サイズについて示唆した。

本研究では、塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスによる多次元(2D, 3D)周期構造体の作製に向けて、NIL プロセスと PnP プロセスの二通りの作製手法について検討し、上記でまとめた成果を得た。これらのプロセスでは、それぞれ収縮率を算出しており、厳密な構造サイズの形成が必要とされる PhC や PnC への適用の際には、それらの収縮率から構造サイズの設計が容易になると考えられる。また、利用する材料を同等の焼成条件を有する塗布型材料に変更できるため、幅広い材料への応用が期待される。

## 5.2 今後の課題・展望

本論文の総括として、今後の課題および展望を以下に述べる。

### (1) 溶液プロセスにより除去可能な感光性樹脂の使用

第3章において、PnPプロセスに使用する感光性樹脂としてMEMS用途で永久膜として利用されているSU-8を使用した。そのため、反転構造体作製のためのテンプレート除去のためには加熱処理(温度：410°C)が実施されている[1]。本研究においては、その加熱処理により塗布型ZnOの焼成も同時に行っているが、さらに低温で形成可能な塗布型材料を用いてフレキシブル基板上への応用を考慮した場合、より低温でのテンプレート除去プロセスが望ましい。このことから、SU-8に似た特性を有し、溶液プロセスによる酸化・分解剥離により剥離可能な感光性樹脂KMPR(MicroChem)の適用が期待される[2]。まだPnPプロセスの条件最適化の途中ではあるが、本研究で構築したレーザーシステムを使用し、一部領域においてSU-8と同様に3Dナノ周期構造体を得られている。そのため、充填プロセスによる3D反転構造体作製プロセスに使用可能なテンプレートの選択肢の幅が広がり、本プロセスのさらなる進展・拡大が期待できる。

### (2) ポストバーク処理における昇降温プロセス検討による構造サイズ制御

第4章において、SU-8の3Dテンプレートは塗布型ZnO充填後のポストバーク(410°C 4hr)において除去されており、反転構造の構造サイズへの影響は図4.9に示したように充填プロセスが1サイクルの場合(図4.9(a))に最も顕著であり、形成したテンプレートの構造サイズよりも小さくなることが確認された。しかしながら、それとともに構造欠陥の増大も見られている。これらの影響はポストバーク処理における昇降温プロセスが寄与しており[3]、より厳密に昇降温プロセスを検討することでPnPプロセスにより形成する3Dテンプレートよりも小さな構造サイズを得られることを示唆する。ここで、参考として本研究で実施したポストバークの際の昇降温度プロットを図5.1に示す。PnPプロセスはレーザープロセスの一つであるため、得られる構造体の最小値は回折限界によって律速されるが、より適切な昇降温プロセスによるポストバークを実施することができれば、回折限界を下回る構造サイズを有する3Dナノ周期構造体作製が実現可能になると考えられる。

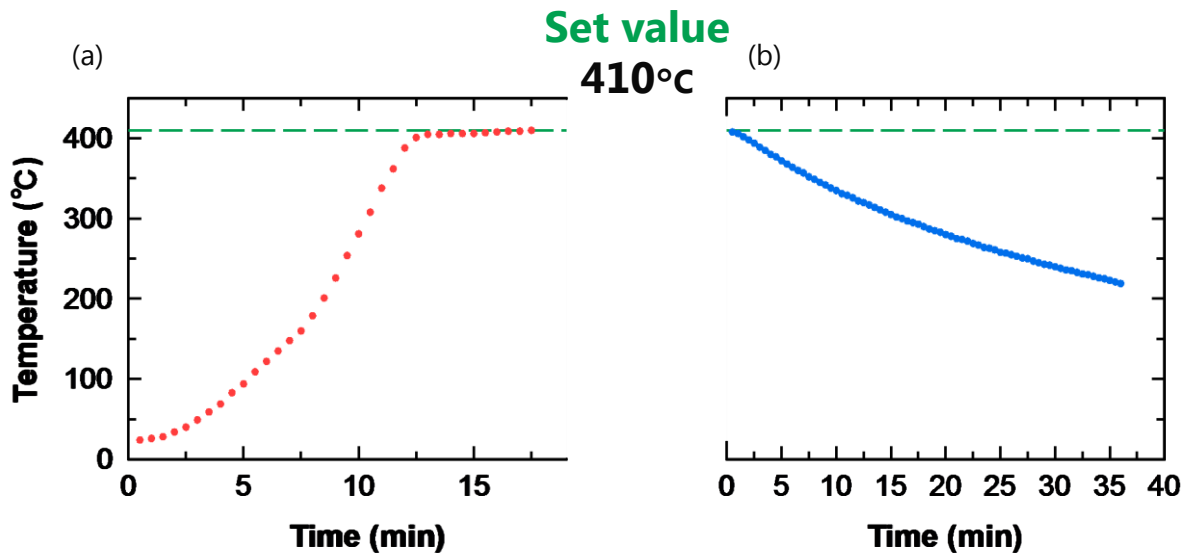


図 5.1 本研究で実施したポストバークの昇降温度プロット，(a)昇温・(b)降温

### (3) 形成した 3D 周期構造体に関する特性のシミュレーション解析

第 4 章では，塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスにより図 4.12(b)に示すような ZnO 3D 周期構造体を形成した．この 3D 周期構造体の構造サイズを厳密にシミュレーションモデルとして再現することで，フォトニックバンド構造およびフォノンニックバンド構造について解析することが可能と考えられる．また，そのためにはその 3D 構造体を構成する ZnO の特性評価(屈折率，弾性係数，密度)が必要となる．それらのパラメータを用いてフォトニック・フォノンニックバンド構造を解析することができれば，今回作製した ZnO 3D 周期構造体が有する光学および熱特性を理論的に示唆することができ，その理論値を構造サイズ設計にフィードバックすることができる．そのことにより，所望の特性を示す構造サイズを予測でき，それに応じた構造サイズ設計が可能になることが期待される．

### (4) 異種塗布材料充填による 3D 反転構造の構成材料ハイブリッド化

本プロセスによる 3D ナノ周期構造体作製は，感光性樹脂の 3D テンプレートに充填することによって反転構造を作製するため，充填に使用する塗布型材料を変更することで構成材料を選択可能である．また，同じような焼成条件の塗布型材料であれば異種塗布材料を充填することも可能であると考えられるため，構成材料のハイブリッド化も期待できる．また，本プロセスでは 3D テンプレートとなる感光性樹脂をポストバークによって除去している．そのため，テンプレートに使用する感光性樹脂にドーパントを加えることによって，その後充填する塗布型材料に対してポストバークによるテンプレート除去と同時にドーピングが可能ではないかと考えられる．

(5) 本プロセスで形成した ZnO 3D ナノ周期構造体の熱電特性評価

本プロセスにより作製した ZnO 3D ナノ周期構造体の応用先の一つとして、熱電変換素子のための PnC が挙げられる。そのため、形成した構造体の熱電特性(ゼーベック係数, 導電率, 熱伝導率)を評価するために、使用する基板の選択および構造体形成部の大面積化が必要となる。例えば、本研究では感光性樹脂の 3D テンプレートおよび ZnO 3D 反転構造体をガラス基板上に作製していたが、導電率などの測定のためには下部電極が必要となる。そのため、PnP プロセスの際に感光性樹脂塗布の前に基板上に反射防止膜の形成、もしくは 3D 反転構造をガラス基板上から電極が形成されている基板上に転写する必要がある。

また、将来展望として、本研究で提案した多次元周期構造体作製プロセスを使用することで、多次元 PhC・PnC を実現でき、ライトマネジメントおよびフォノンエンジニアリングの発展に貢献することが考えられる。そのことにより、将来は図 5.2 に示すように光エネルギーと熱エネルギーを独立した形で活用するだけでなく、これまでの太陽電池と熱電変換素子の技術を上手く組み合わせた、光・熱を相互に利用する新たなデバイス展開が大いに期待される。

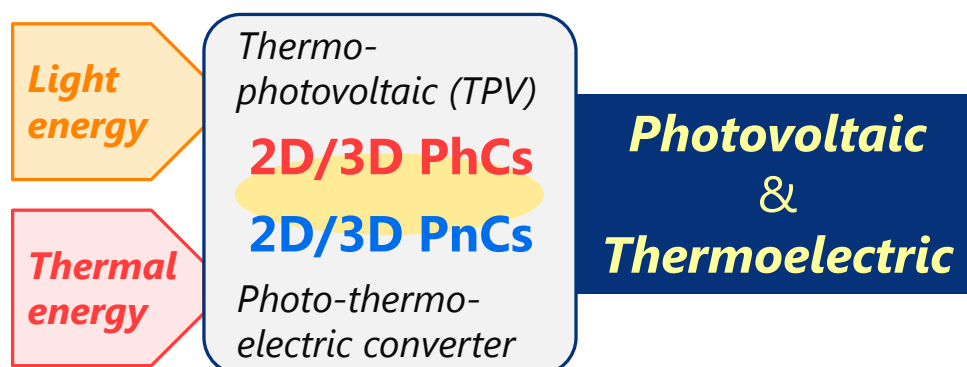


図 5.2 光・熱を相互に用いたデバイス展開への期待



## 参考文献

- [1] V. Ramanan, E. Nelson, A. Brzezinski, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173304 (2008)
- [2] MicroChem, <http://www.microchem.com/Prod-KMPR.htm>
- [3] S.-G. Park, T. Y. Jeon, and S.-M. Yang, *Langmuir*, **29**,9620 (2013)

## 付録

### 付録 A BandSOLVE によるフォトニックバンド構造の解析

第 2 章において, 2D PhC のフォトニックバンド構造解析のためには, シミュレーションソフト BandSOLVE を用いた. BandSOLVE は, 平面波展開法ソルバを用いたバンドギャップ計算ツールであり, 2D・3D PhC のバンド構造解析が可能である.

今回 2D PhC のフォトニックバンド構造解析において, 結晶の断面内(xy 平面内)の伝搬に限った場合,  $z$  座標に関する全ての微分はゼロになる. そのため, Maxwell 方程式(A.1)式

$$\nabla \times \mathbf{E} - i\omega\mu_0\mathbf{H} = 0 \quad (\text{A.1})$$

の結果より, 電界の横方向成分(xy 平面に平行な成分)は磁界の縦方向成分  $H_z$  で表現可能である. 同様に(A.2)式から,

$$\nabla \times \mathbf{H} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r(x, y, z)\mathbf{E} = 0 \quad (\text{A.2})$$

磁界の横方向成分は電界の縦方向成分  $E_z$  から導出される. そのため, 二つの縦方向成分  $H_z$  と  $E_z$  を調べればよいことになる. 伝搬方程式(A.3)式および(A.4)式

$$\frac{1}{\varepsilon_r(x, y, z)} \nabla \times [\nabla \times \mathbf{E}] - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \left[ \frac{1}{\varepsilon_r(x, y, z)} \nabla \times \mathbf{H} \right] - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H} = 0 \quad (\text{A.4})$$

を三つの座標軸に射影すると, この二つの成分は下記の独立な伝搬方程式((A.5)式, (A.6)式)に従う.

$$\mathbf{P}_E E_z \equiv \frac{1}{\varepsilon_r(x, y, z)} \nabla^2 E_z = -k_0^2 E_z \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{P}_E H_z \equiv \nabla \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_r(x, y, z)} \nabla H_z \right) = -k_0^2 H_z \quad (\text{A.6})$$

電磁界の各縦方向成分が満たすこの伝播方程式はスカラー方程式であり, 二つの偏光に対応する問題を別々に扱うことが可能である. この偏光モードとして, TM モード ( $E_z \neq 0, H_z = 0$ ) と TE モード ( $E_z = 0, H_z \neq 0$ ) があり, 任意の偏光に対してこの問題の一般解は(A.5)式と(A.6)式の解で表現できる[1,2].

## 付録 B 電気光学効果による屈折率変化に要する印加電圧の算出

第 2 章において、塗布型 ZnO を用いたゲル-NIL により形成された構造体形状を元に、EO 効果を用いた光スイッチとして応用可能となる最適な構造サイズについて検討した。その結果、EO 効果により屈折率を 1.92 から 1.95 に変化させる必要があることを示唆したが、その際に要する印加電圧について考察する。

今回作製した PhC の構成材料は ZnO であり、ZnO は電界に比例した屈折率変化を示すポッケルス効果を起こす材料であり、その際生じる屈折率差  $\Delta n$  は(B.1)式で算出される[3]。

$$\Delta n = n^3 \gamma \left( \frac{E}{2} \right) \quad (\text{B.1})$$

ここで、 $n$  は材料の屈折率、 $\gamma$  は EO 係数[pm/V]、 $E$  は電界[V/m]であり印加電圧と膜厚の除算で算出される。今回作製した ZnO PhC のパラメータは屈折率が 1.92、膜厚が 195 nm であり、EO 係数には単結晶 ZnO が示す 2.6 pm/V を用いて(B.1)式により印加電圧を計算した。その結果、印加電圧として 586 V 必要となることが示唆された。また、ZnO は  $\text{Mn}^{4+}$  をドーピングすることで EO 係数が 11.7 pm/V まで向上することが報告されていることから[4]、その値を用いれば必要となる印加電圧を 130 V まで下げることが可能である。さらなる印加電圧低減に向けては、電界に比例した屈折率変化が生じるポッケルス効果ではなく、電界に対して 2 乗に比例した屈折率変化を生じるカー効果を示す材料を使用することなどが考えられる。

## 参考文献

- [1] 迫田 和彰, 「フォトニック結晶入門」, 森北出版 (2004)
- [2] J.-M. Lourtioz, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, H. Benisty, 木村 達也翻訳  
「フォトニック結晶—ナノ光デバイスを目指して」, オーム社, (2012)
- [3] A. Ashida, T. Nagata, and N. Fujimura, *J. Appl. Phys.*, **99**, 013509 (2006)
- [4] T. Nagata, A. Ashida, N. Fujimura, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6916 (2002)

## 研究業績目録

### I. 学術論文

1. Shinji Araki, Yasuaki Ishikawa, Min Zhang, Takahiro Doe, Li Lu, Masahiro Horita, Takashi Nishida, and Yukiharu Uraoka, “Fabrication of Zinc Oxide Nanopatterns by Quick Gel-Nanoimprint Process toward Optical Switching Devices”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 03BA02 (2013)

### II. 国際会議発表

1. Shinji Araki, Min Zhang, Takahiro Doe, Li Lu, Masahiro Horita, Takashi Nishida, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Fabrication of Nano-patterns Using Quick Gel-nanoimprint Process”, *The 2012 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK2012)*, C-5, Kansai University Centenary Memorial Hall, Japan, May (2012)
2. Shinji Araki, Min Zhang, Takahiro Doe, Li Lu, Masahiro Horita, Takashi Nishida, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Fabrication of Zinc Oxide Nano-patterns by Quick Gel-nanoimprint Process toward Optical Switching Devices”, *The 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD12)*, 3-2, Ryukoku University Avanti Kyoto Hall, Japan, July (2012)

### III. 国内学会発表

1. 荒木慎司, 張敏, 石河泰明, 浦岡行治, “光学デバイス作製に向けたナノインプリント技術の開発”, *電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)*, 奈良先端科学技術大学院大学, 2011年12月
2. 荒木慎司, 張敏, 土江貴洋, 呂莉, 堀田昌宏, 西田貴司, 石河泰明, 浦岡行治, “ゲル-ナノインプリントによる短時間パターンニング法の開発”, *第59回応用物理学関係連合講演会*, 18a-A2-3, 早稲田大学, 2012年3月
3. 荒木慎司, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, “短時間ゲル-ナノインプリント法によるナノパターン形成とその評価”, *第73回応用物理学会学術講演会*, 12p-C3-9, 愛媛大学・松山大学, 2012年9月
4. 荒木慎司, 石河泰明, 王旭東方, 上沼睦典, Donghwi Cho, Seokwoo Jeon, 浦岡行治, “塗布型 ZnO を用いた非真空プロセスによる三次元周期構造体の作製”, *第64回応用物理学会春季学術講演会*, 14p-423-14, パシフィコ横浜, 2017年3月

#### IV. 研究助成金

1. 荒木慎司, “超低コスト熱電変換素子を実現する三次元ナノアーキテクチャの創製”, 平成 26 年度競争的研究支援, 25 万円, 2014 年
2. 荒木慎司, “超低コスト熱電変換素子を実現する三次元ナノアーキテクチャの創製”, 平成 27 年度日本学術振興会特別研究員 DC2(工学) 8556, 2015 年 4 月~2017 年 3 月, 特別研究員奨励費(課題番号: 15J08556, 2015 年度: 90 万円, 2016 年度: 80 万円)

#### V. 関連発表

1. 張敏, 荒木慎司, 呂莉, 堀田昌宏, 西田貴司, 石河泰明, 浦岡行治, “ゲルーナノインプリントプロセスによる ZnO-2 次元フォトニック結晶の作製”, *電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)*, 奈良先端科学技術大学院大学, 2011 年 12 月
2. 張敏, 荒木慎司, 呂莉, 堀田昌宏, 西田貴司, 石河泰明, 浦岡行治, “Fabrication of 2D Photonic-Crystal by ZnO using Gel-Nanoimprint Process”, *信学技報*, **111**, No.357, SDM2011-140, pp.43-46
3. Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Min Zhang, and Yukiharu Uraoka “Size Control in ZnO Nano-pillar Fabrication using a Gel-Nanoimprint Process”, *The 2nd International Conference on Advance Materials Design and Mechanics (ICAMDM 2013)*, 90, Kuala Lumpur, Malaysia, May (2013)

## 謝辞

本研究は多くの方々の御協力の下で行われました。末文ではありますが、本研究を支えてくださった皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 浦岡行治教授には、本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導とご高配を賜りました。何不自由なく研究活動に専心できる環境を与えていただき、また、病気療養のため休学していた際には多くの励みのお言葉をいただきました。心より敬意と感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、副指導教員およびスーパーバイザーとして有意義な御助言・御示唆を数多くいただき、懇切丁寧な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 中村雅一教授、松尾貴史准教授に心から深く感謝申し上げます。

本研究に携わる機会を与えてくださり、研究活動全般に対して絶えず親身な御指導をいただき、また研究内容に対して多くの有益な御指摘をいただいた奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 石河泰明准教授に厚く御礼申し上げます。石河准教授の大変熱心なご指導なくして本研究の適切な進行と発展はありませんでした。

週報などを通じて有益な御助言を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 山下一郎客員教授(現 大阪大学工学研究科特任教授)に深く感謝いたします。

大阪府立大学第3学系群電子数物系 川田博昭教授には、本研究に対して技術的な御支援など、大変有益な御助言、御示唆をいただきました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

I would like to express my heartfelt appreciation to Prof. Seokwoo Jeon, MSc. Donghwi Cho, and all members of Flexible Devices and Metamaterials Laboratory in KAIST (Korea) for their support and technical advice while I was staying in Daejeon.

本学技術職員 小池徳貴氏、宮家宏和氏、片尾昇平氏には、共通利用機器全般における管理・取り扱い方法の御指導など、本研究を円滑に進める上で御支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

研究活動全般において丁寧な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 西田貴司助教 (現 福岡大学工学部電気工学科教授)、堀田昌宏助教 (現 京都大学大学院工学研究科特定助教)、上沼睦典助教、藤井菜美助教、Juan Paolo Soria Bermumdo 特任助教に感謝申し上げます。研究室・実験設備運営等でご協力いただきました川平博敏氏、渡壁明雄氏に御礼申し上げます。

事務全般において多大な御支援を賜りました情報機能素子科学研究室秘書 森田友紀子氏、高尾布由子氏に深く御礼申し上げます。また、終始温かい御言葉をいただき精神的にも支えていただきました。重ねて感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり筆者を支えてくださった情報機能素子科学研究室の先輩・同

期・後輩の皆様にご感謝申し上げます。研究活動内外において多くの御助力をいただき、充実した大学院生活を送ることができました。

本研究の一部は、日本学術振興会による特別研究員に対する特別研究員奨励費(課題番号：15J08556)の援助により行われました。

最後に、病気療養中に精神的に支えてくださった皆様、休学から復学するにあたり御支援いただいた皆様、そして、研究生活中ならびに闘病生活中に精神的・経済的に支えとなってくれた両親と家族に心から感謝を申し上げ、謝辞の結びとさせていただきます。

2017年3月