光学素子作製用ポリシロキサン型電子線レジストの開発[†]

櫻井 芳 昭* 佐藤 和 郎* 福田 宏 輝*
四 谷 任* 鈴木 義 彦**

Development of Polysiloxane Type Electron Beam Resist for Optical Elements

by

Yoshiaki SAKURAI *, Kazuo SATOH *, Hiroki FUKUDA *, Tsutomu YOTSUYA *
and Yoshihiko SUZUKI **

Electron beam lithography is a highly flexible method to fabricate micro-optical elements. However, the long exposure time is the largest problem, which derived from the lack of the sensitivity in electron beam resist. Instead of conventional carbon-based resists, physical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) and poly[dimethylsiloxane-co-methylvinylsiloxane] (PMVS) for electron beam were investigated. As a result, these polysiloxanes exhibited a much higher sensitivity of 1.5 and 0.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively and adequate γ value of 1.3. We succeeded in fabricating a four-level computer generated hologram on a glass substrate with ITO film using PMVS in 1/10 exposure time compared with conventional resists.

Key words : Electron beam lithography, Electron beam resist, Polysiloxane, Micro-optical element, Computer generated hologram

1 緒 言

近年になって、ITの発達拡大とともに「回折」現象を利用した『回折光学素子』の研究、開発が盛んになっている。回折光学素子は、光の回折効果を利用しレンズ機能、分岐/合波、光強度分布変換、波長フィルター、各種回折パターンの形成に利用できる。また、一個の回折光学素子に複数の機能を複合化することができるため小型軽量の素子設計が可能になり、量産による光学デバイスの低コスト化が実現できる。

回折光学素子は従来、意図する波の状態が得られる格子構造を導くために膨大な計算量が必要で、またその構造が導けてもそのような形状に加工できる技術がなかったため、光の特徴を用いた他の光学素子より設計が難しいとされていた。しかし、近年のコンピュータ能力の向上とナノテクノロジーの発達により、種々の回折光学素子の開発が可能になった。回折光学素子を作製する方法として、半導体プロセスを用いる方法（バイナリーオプティクス作製技術）と電子線描画装置を用いる方法が検討されている。また、電子ビーム描画技術は、サブミクロンの微細加工性だけでなく、1プロセスでの連続階調ブレーズ（三角）化が可能で、設計・作製のフレキシビリティもあり、今後の有望な技術として注目される。¹⁾特に、バイナリーオプティクス作製技術を用いると、作製困難な複雑球面を有する微小光学素子（回折（フレネル）型マイクロレンズ）も精度良く作製できる。この電子線描画法を用いて、光学素子を作製するには、その素子の性能が、用いる電子線レジストに大きく左右され、レジ

ストが“Key”となる。²⁾

電子線レジストには、フォトレジストと同じように「ポジ型」「ネガ型」といった化学反応性の異なるものがある。³⁾ポジ型レジストは電子線が照射された部分が化学反応によって、現像溶液に溶ける化学構造に変化する（分子量の低下）タイプのレジストである。これに対して、ネガ型レジストは電子線が照射されていない部分はもともと現像溶液に溶ける性質をもち、逆に電子線が照射された部分が化学反応によって固化し、現像液に不溶になったパターンが残るタイプのレジストである。また、通常、レジストは、ポジ、ネガを問わず、電子線を照射するだけで膜表面から基板面まで化学的変化が完全に生じ、大きなコントラストを得る（退色効果（bleaching）が大きいほど画像の解像力がよい）様に設計されているデジタル型である（Fig. 1）。デジタル型に対して、電子線照射量を変えることにより、照射量に応じてレジストの化学的変化をコントロールして、レジストの残膜率を変化させることが可能なアナログ型レジストが開発されつつある。例えば、多レベル数を有するバイナリー位相型回折光学素子の微細形状を作製する場合を考えると、アナログ型レジストを利用すれば作製が容易であることは明白である。その他、必要なレジスト特性とは、感度が高いこと（電子線描画時間の短縮によるスループットの向上）、ドライエッチング耐性があること（得られたレジスト形状をガラス基板などに転写することが可能）、リソグラフィプロセスに安定であり、使いやすいレジストであることなどがあげられる。従って、適切

[†] 原稿受理 平成 15 年 3 月 14 日 Mar. 14, 2003

* 大阪府立産業技術総合研究所 〒594-1157 和泉市あゆみ野, Tech. Res. Inst. of Osaka Pref., Ayumino, Izumi, 594-1157

** 正 会 員 大阪府立産業技術総合研究所 〒594-1157 和泉市あゆみ野, Tech. Res. Inst. of Osaka Pref., Ayumino, Izumi, 594-1157

Fig. 1. Electron beam resist ; (a) analogue and (b) digital type.

なレジストを使用し、電子線照射量をうまく制御し描画を行えば、現像後、ブレース（三角形）のような断面形状を持ったパターンの作製も可能となる。また、マイクロレンズやホログラフィー素子などの作製も容易になる。

これまで光学素子作製用電子線レジストとして、ポリメチルメタアクリレート (PMMA) 誘導体が用いられているが、感度が低いことやドライエッチング耐性に優れないなどの理由で、必ずしも光学素子作製用レジストとして適しているとは言えない。市販の他の電子線レジストもデジタル型であり、光学素子作製には不向きである。また、現在使用されているレジストは炭素が主成分であるため、耐エッチング性が不足している。そのため、より耐エッチング性が高いと期待されるケイ素系の電子線レジストの開発が望まれている。⁴⁾そこで、本論文では、ケイ素-酸素（シロキサン）結合を有するポリシロキサン化合物に焦点をあて、その電子線に対する挙動・特性の検討を行い、さらに実際のプロセスを行う上で必要な安定性について調べた結果を述べる。また、本研究では簡単な光学素子の一例として、電子線描画法によりポリシロキサンレジストの表面に窪みを生成し、表面凹凸を用いてホログラムを記録するレリーフ型ホログラムを得ることによって4位相（フェーズ）レベルの計算機ホログラム (CGH : Computer Generated Hologram) の作製を行った。

ホログラムは物体光と参照光に実際に干渉を生じさせ、その干渉縞を記録しているものであるが、干渉縞は計算により求めることができる。従って、計算により求めた干渉縞を何らかの方法で記録媒体に記録することができれば、参照光を照射すると物体の再生像が得られることとなる。このように計算により求めた光波面の複素振幅（振幅と位相）の出力を記録したホログラムをCGHと呼ぶ。CGHは実際に物体が無くても、その再生像が得られ、架空の物体の再生やビームの形の制御などに用いられる。また、ホログラムは複製が難しく、再生するまで含まれている情報が分からないといった高いセキュリティ性を持ち、さらに一部分から再生が可能であるため、ゴミや傷に強いという特徴を持つ。従って、複雑なCGHを簡便に作製し、製品の管理や偽造防止に応用することは非常に有効である。⁵⁾

2 実験

2.1 感度曲線の測定

実験に用いたポリジメチルシロキサン (PDMS) およびジメチルシロキサンとビニルメチルシロキサン (1 ~ 2%) の共重合体 (PMVS) の構造を Fig. 2 に示す。⁶⁾PDMS, PMVS の平均分子量 (M_w) はそれぞれポリスチレン換算で約 400000, 分散度 (D_p) はそれぞれ約 80 であった。感度曲線の測定を行うために以下の実験を行った (Fig. 3)。PDMS および PMVS をトルエンに 3.5wt% 濃度になるように溶解し、Si 基板上にスピコート法 (2000rpm) で製膜を行った。その後、170℃のホットプレートで2分間プリベークを行い、膜厚が約 600nm のポリシロキサン薄膜を得た。この薄膜に、さまざまなドーズ量で $50\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の矩形の描画を行った。用いた電子線描画装置は、日本電子株式会社製 JBX-5000SI で、描画は加速電圧 50kV, 電流値 150pA で行った。ドーズ量は、0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.3, 1.6, 2, 3.5, 6, 10, $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。PDMS, PMVS とともに、描画後、テトラヒドロフラン (THF) : アセトニトリル (CH_3CN) = 8 : 2 の混合液中に1分間浸漬することにより現像を行った。現像後のパターンの残膜量は、干渉顕微鏡 New-View 5020 (ZYGO 社製) で測定を行った。

Fig. 2. Compounds : (a) PDMS, (b) PMVS.

Fig. 3. Measurement for sensitivity of polysiloxanes. The dosage was 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.3, 1.6, 2, 3.5, 6, 10, $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$, starting from the left.

Fig. 4. Target pattern.

2・2 光学素子の作製

Fig. 4のような再生像が得られる4位相（フェーズ）レベルの合成CGH（ターゲットパターン）を設計した（TRIは、当研究所のロゴマーク）⁷⁾ターゲットパターンは、ピクセルサイズ $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 、512ピクセル $\times$ 512ピクセルからなるフーリエプレーンである。次に、4フェーズレベルを得るために、透明ITO導電膜付きガラス基板に膜厚 $1.2\mu\text{m}$ になるようにPMVSのスピンコートを行った。その後、計算機により作製されたCGHパターンに一致するように、近接効果（レジストの感度の高さに起因するもので、電子線が隣接するピクセルに与える影響）を考慮して、各ピクセルに電子線照射量を2.50, 1.07, 0.59, $0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と変調させた描画を行った。描画後、THF:CH₃CN = 8:2の混合液中に1分間浸漬することにより現像を行うことで、レジストからなるCGHを作製した。

3 結果と考察

3・1 ポリシロキサンの感度

Fig. 5, Fig. 6は、実験より得られたPDMSおよびPMVSの感度曲線である。横軸が電子線照射量、縦軸が規格化された残膜率である。Fig. 5, Fig. 6から電子線照射量を増加させると残膜率が大きくなること分かる。従って、PDMS, PMVS共にネガ型の電子線レジストであることが確認できる。

Fig. 5, Fig. 6から感度（50%残膜するドーズ量）とガンマ（ γ ）値（感度曲線の傾きを表す値）を求めると、PDMSに対しては感度 $1.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 γ 値1.2、PMVSに対しては感度 $0.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 γ 値1.3が得られた。得られた感度は、

Fig. 5. Sensitivity curve for PDMS.

Fig. 6. Sensitivity curve for PMVS.

代表的な電子線レジストであるPMMAと比較すると2けたほど高い値であった。この高い感度は、シロキサン骨格中の酸素(O)原子の大きな電気陰性度と不対電子に起因すると考えられる。また、PMVSがPDVSに比べて感度が高いのは、電子受容性のビニル基によるものである。

電子線描画法を用いて光学素子の作製を考えると、レジストの γ 値は高すぎる（感度曲線の傾きが大きい、 $\gamma > 3$ ）と、電子線照射量を変調させて、残膜率を制御するのが困難となる。反対にガンマ値が低すぎる（感度曲線の傾きが小さい、 $\gamma < 1$ ）と、残膜率を制御するのに必要な電子線照射量の変調量が大きくなるため、電子線描画時間が長くなり、光学素子を作製することが困難となる。実験結果から得られたPDMS, PMVSの γ 値はそれぞれ1.2, 1.3であり光学素子を作製するのに適した値であると言える。

3・2 プロセス安定性

光学素子の作製プロセスにおいてレジストの安定性が無ければ、再現性を得るのが困難となり、たとえ性能が高くても使用しにくいレジストとなる。そこで、PMVSを用いて光学素子の作製プロセスに対する安定性を調べるため、以下の実験を行った。なお、ここではPDMSの結果は示していないが、ほぼ同じような特性を示した。

Fig. 7はプリベーク温度が 100°C 、 130°C 、 150°C と 170°C のPMVSの感度曲線である。Fig. 7からプリベーク温度を変化させてもほとんど感度曲線が変化しないことが分かる。

Fig. 8は現像時間が30秒、1分、2分と5分のPMVSの感度曲線である。Fig. 8から現像時間を変化させてもほとんど感度曲線が変化していないことが分かる。

これらの結果からPDMS, PMVSを用いて電子線描画により光学素子を作製する場合、プロセス管理（プリベーク温度や現像時間）をあまり気にしなくても、再現良く光学素子を作製できることがわかる。また、高い温度のプリベークを行うことのできない材料の基板を用いて光学素子を作製する場合などでも使用できるレジストである。以上のように、PDMS, PMVSともに使いやすい電子線レジストであると言える。

Fig. 7. Electron beam exposure response curves of PMVS with the various prebake temperatures.

Fig. 8. Electron beam exposure response curves of PMVS with the various developing times.

3・3 CGH の作製

ターゲットパターンを電子線描画法によりレジストに記録させるためには、合成 CGH の作製、合成 CGH のレジストへの記録（表面に窪みを生成し、表面凹凸を用いてホログラムを記録するレリーフ型ホログラムの作製）を行うことによって、CGH が得られる。Fig. 9 に反復フーリエ変換アルゴリズムによって 4 位相（フェーズ）レベ

Fig. 9. (a) 4 phase level CGH pattern (512 × 512 pixels, pixel size 10 × 10 μm), (b) enlarged illustration of any points.

ルの合成 CGH を示す。この合成 CGH は、4 レベルの濃淡によって表されたものである。次に、この濃淡によって表された CGH をレジストに転写するため、4 段の高さを有するレリーフ構造の作製を行った。この 4 段の高さは、ネガ型レジストの特徴を活かして、描画、現像後、最上段のレベル 4 が初期膜厚 (d_0)、レベル 3 は $2/3d_0$ 、レベル 2 は $1/3d_0$ 、レベル 1 は 0 である。ここで、レジストの初期膜厚 (d_0) は、作製した CGH を He-Ne レーザー（波長 λ : 0.63 μm）で再生することを考慮に入れ、次式で算出した。

$$d_0 = \frac{\lambda}{n-1} \times \frac{L-1}{L} \quad (1)$$

(n : 屈折率, L : レベル数)

PMVS の屈折率 (n) を 1.41, レベル数 (L) を 4 とすると、 d_0 は、1.2 μm となる。

次に、4 段のレリーフ型ホログラムを得るために、各ピクセルごとに照射するドーズ量の評価をおこなった。Fig. 6 の規格化膜厚で、1, 0.67, 0.34, 0 になるドーズ量を各ピクセルごとに照射すれば、4 段のレリーフ型ホログラムが得られるのではなく、ピクセルごとに電子線を照射したときに隣接するピクセルに影響を与える大きさ（近接効果の補正）を考慮する必要がある。この近接効果の補正は「ドーズ変調法」によって行い、最適な電子線照射量を測定した。その結果、合成 CGH パターンに一致するように、各ピクセルに電子線照射量を 2.50, 1.07, 0.59, 0 μC/cm² と変調させ描画、現像を行うことで、初めて 4 段のレリーフ型ホログラムが得られた (Fig. 10)。なお、この CGH を作製するための描画時間は、PMVS

Fig. 10. CGH relief pattern derived from sensitivity curve of PMVS and proximity effect correction. Level 4 (highest part), Level 3, Level 2, Level 1 (nothing part) were fabricated at 2.50, 1.07, 0.59, 0 μC/cm². This illustration is equivalent to Fig 9 (b).

Fig. 11. Reconstructed image captured by CCD camera when the fabricated CGH is illuminated with an He-Ne laser.

が電子線に対して感度が高いため、約 30 分であった（他のレジストでは 1 日かかることもある）。得られた CGH に He-Ne レーザ光を照射すると、Fig. 11 のように良好な再生像を得ることができた。

4 ま と め

本研究では、ポリシロキサンの電子線レジストとしての特性を調べた。その結果、ポリシロキサンは、従来使用されている電子線レジスト PMMA よりも 2 けた程度高感度であった。また、現像結果は、電子線リソグラフィープロセスにおいて重要なプリベーク温度や現像時間にはほとんど依存しなかった。このことは、ポリシロキサンは、実際に使用する上で使いやすい電子線レジストであることを示している。今後、ポリシロキサンの主鎖や側鎖を修飾することによって、ポリシロキサンの物性（特に、ガラス転移点）を向上させ、電子線レジストとして重要なファクターである γ 値（コントラスト）の向上を図れば、汎用性の高いレジストとして利用できる。

本研究は、大阪府試験研究機関提案型調査研究事業「マイクロオプティクス素子作製用レジスト創製に関する研究」と大阪府地域結集型共同研究事業「テラ光情報基

盤技術開発」で行われたものである。関係各位に感謝の意を表します。また、CGH 設計をお願いしました大阪科学技術センター 余 万吉博士に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) L. Laakkonen, J. Lautanen, V. Kettunen and J. Turunen, J. Mod. Optics, **46**, 1295 (1999), 塩野照弘, 応用物理, **68**, 633 (1999), (社) 応用物理学会日本光学会光設計研究グループ, “回折光学素子入門”, p.11 (1997) オプトロニクス社.
- 2) W. H. Wong and E. Y. B. Pun, J. Vac. Sci. Technol., **B19**, 732 (2001).
- 3) <http://www.nnf.cornell.edu/SPIEBook/spie7.htm>.
- 4) A. S. Gozdz, H. G. Craighead and M. J. Bowden, Polym. Eng. Sci, **26**, 1123 (1986).
- 5) http://www.njima.elec.keio.ac.jp/homepage/Window/honda_10.html.
- 6) 日本化学会編, “新実験化学講座, 29 巻, 高分子材料”, p.205 (1993) 丸善.
- 7) W. Yu, K. Takahara, T. Konishi, T. Yotsuya and Y. Ichioka, Appl. Opt., **39**, 3531 (2000).