

## 非線形薄膜光回路の作製技術

岡本 尚道・杉原 興浩

21世紀の高度情報化社会の構築には、情報の超高速・大容量伝送が重要課題であり、とりわけ都市交換機から家庭などの最末端の回線、すなわち、ラスト・ワンマイルを高速化・低コスト化する技術が強く求められている。この回線を光ファイバー通信で行うために、機能性有機薄膜や非線形効果を用いた光デバイスを集積し、全有機材料のフォトニックネットワークを作製することができれば、きわめて有力な候補となりうるであろう。本解説では、上記の有機フォトニックネットワーク実現のための基盤技術として重要な、有機非線形材料を用いた光回路の作製技術について述べる。

高分子非線形光学材料は、無機材料に比べて、大きな非線形性、高速応答、小さな屈折率波長分散などの点から、導波形の波長変換素子や光変調器/スイッチなどの光デバイスへの応用が期待される。進行波型変調器では、無機材料として著名なニオブ酸リチウムのように、変調マイクロ波の伝搬速度を増加させるための複雑な電極構造が不要<sup>1)</sup>であり、低コスト化に有利である。本稿では、非線形性を有する色素を高分子中に添加し単分子分散させたゲスト/ホスト型と、高分子の側鎖として結合させた側鎖型高分子材料の例をとり上げる。

薄膜作製は、材料の溶液をスピコートする方法がよく用いられる。2次非線形性は、高分子材料をガラス転移温度付近に昇温し、コロナ放電あるいは平行平板電極を用いた電界印加によって、色素分子の配向を揃えて(ポーリング)発現させる。

さて、光デバイスを作製するには、上記薄膜にチャンネル導波路や周期構造などの3次元構造が必要となる。従来のフォトリソグラフィ/エッチング法やUV光ブリーチ

ング法<sup>2)</sup>では、プロセスが複雑とか、超微細加工に不向きである等の問題があり、より簡便で汎用性のある作製法が求められている。したがって、1)電子線直接描画法、2)レーザー直接描画法、3)単一パルスレーザー干渉法、4)スタンピング法について、非線形回折格子の作製を例にとりてわれわれの研究室における研究内容を解説する。

### 1. 電子線直接描画法

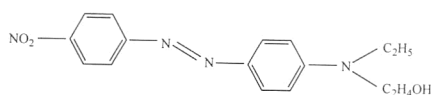
この方法<sup>3)</sup>は以下の特徴を有する。

- (1) 電子線照射によって局部的に非線形性を消去できると同時に、凹凸パターンの形成が可能である
- (2) 電子線レジストは高分子であり、リソグラフィ技術を直接応用できる
- (3) サブミクロンからナノメートルサイズの超微細パターンの作製が可能である
- (4) 非接触でマスクレス工程である
- (5) CADを用いて複雑かつ大面積パターン描画が1回の工程で可能である

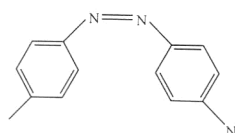
高分子は電子線照射によって架橋反応が進んで溶媒に不溶化するネガ型と、高分子の主鎖構造の切断による低分子化で可溶化するポジ型がある。図1に本稿でとり上げる高分子および色素を示す。Poly(methylmethacrylate) (PMMA), poly[4,4'-(1-methylethylidene) bisphenyl terephthalate] (U-100), poly[4,4'-(1-phenylethylidene) bisphenyl terephthalate] (T-AP), および主鎖がPMMAでジアゾ色素を側鎖とする poly(methylmethacrylate-co-diazo-dye-substituted-methacrylate) (3RDCVXY)はいずれもポジ型である。また、U-100とT-APは電子線照射後に熱的に分解し、熱現象によってパターン作製が可能である。

ポーリングによって非線形性の発現した薄膜に電子線が

静岡大学工学部電気・電子工学科 (〒432-8561 浜松市城北 3-5-1)  
E-mail: tdnokam@ipc.shizuoka.ac.jp

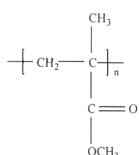


DR1(トランス形)

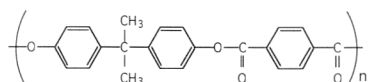


DR1(シス形)

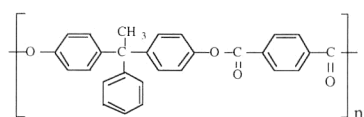
(a) 色素



PMMA(Tg=109°C)

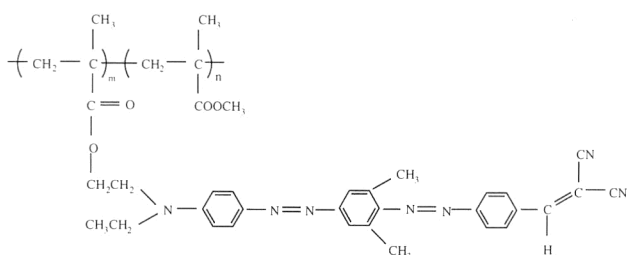


U-100(Tg=193°C)



T-AP (Tg=233°C)

(b) 高分子



3RDCVXY

(c) 側鎖型高分子

図1 高分子と色素。

照射されると、次の現象によって非線形性が消去される。電子線照射量の増加に伴って、ディスプレイレッド1 (DR1) 等ではトランス状態からシス状態への光異性化(図1)が生じ、次に高分子の主鎖が切断され自由体積の増加に伴って色素の配向緩和が、次いで色素の分解が生じる。また、電子線による試料の局所的な昇温がガラス転移温度を超えれば熱的な配向緩和も生じる。

図2に非線形回折格子の作製プロセスを示す。この図は、湿式現像によって非線形の周期構造のみが残され他の部分は除去された、 $\chi^{(2)}$  グレーティングの場合である。図3に、各種非線形回折格子の分類を示す。熱現像が利用できる場合には、電子線照射後にコロナポーリングと熱現像を同時に行う。現像過程で線形部分の膜厚が一部残された構造は、 $\chi^{(2)}$  surface relief grating (SRG) に分類される。

図4は電子線照射量に対する湿式現像の深さと第二高調波 (second harmonic: SH) 発生強度を示したものである<sup>4)</sup>。加速電圧 25 kV, ビーム電流 0.5 nA, 現像時間 2 分で膜厚が 2.65  $\mu\text{m}$  の場合である。照射量の増加とともに SH 強度が減少し、ゲスト/ホスト型の DR1/PMMA では 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で、同じ主鎖構造をもつ側鎖型の 3RDCVXY では 600  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で非線形性が完全に消去される。現像深さは照射量とともに増加し、ゲスト/ホスト型では 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 側鎖型は 600  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で電子線照射部の全膜厚を除去できる。すなわち、ゲスト/ホスト型のほうがいずれの感度も良いことがわかる。

図5はポーリング前後と電子線照射後の高分子薄膜の吸収スペクトルがどのように変化するかを示したものである<sup>4,5)</sup>。ポーリングによって吸収ピークが減少するのは、色素の配向によって吸収断面積が減少する淡色効果である。DR1/PMMA は、図中に示す照射量では等吸収点をもつスペクトル変化を呈し、トランス/シス光異性化が生じることがわかる。3RDCVXY は、低照射量では熱や高分子主鎖の切断による色素の配向緩和が生じ、高照射量では色素や高分子の分解が生じる。

図6に3RDCVXY膜を用いて作製したサブミクロン周期  $\chi^{(2)}$  SRG の AFM (原子間力顕微鏡) 像を示す<sup>4)</sup>。膜厚は 0.81  $\mu\text{m}$ , 周期は 0.605  $\mu\text{m}$ , 深さ 0.294  $\mu\text{m}$  で、照射部分の全膜厚に電子線が透過して非線形性が消去されている。高解像度を得るために、導電性高分子レジストを塗布して電子線照射による電荷の堆積効果を防止した。この SRG の非線形性を測定したところ、未照射の非線形領域の約 35% の透過 SHG が観測され、非線形性を有していることがわかった。なお、DR1/PMMA を用いても、同様にサブミクロン周期の  $\chi^{(2)}$  SRG を作製することができた<sup>5)</sup>。

## 2. レーザー直接描画法

この方法は、ポーリングした薄膜試料面にレーザー光を CAD システムを用いて直接的に描画するもので、以下の特徴をもつ。

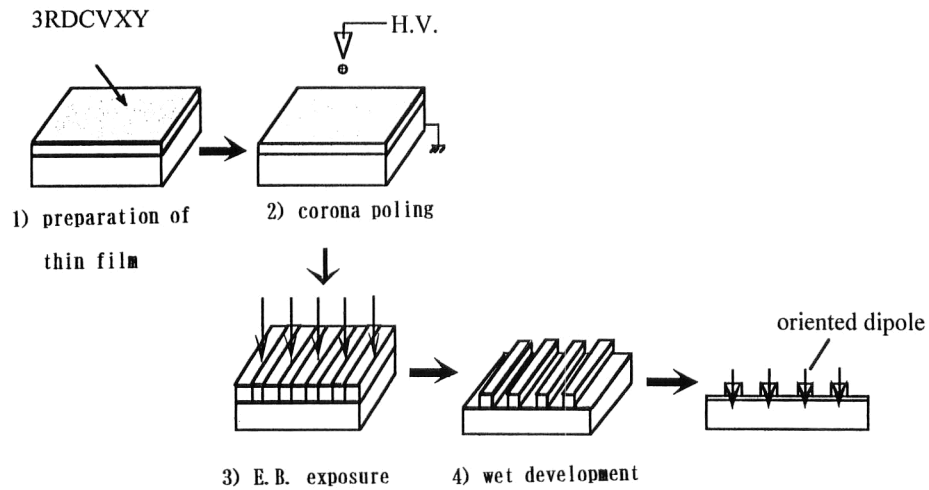


図2 電子線直接描画法による非線形回折格子の作製プロセス。

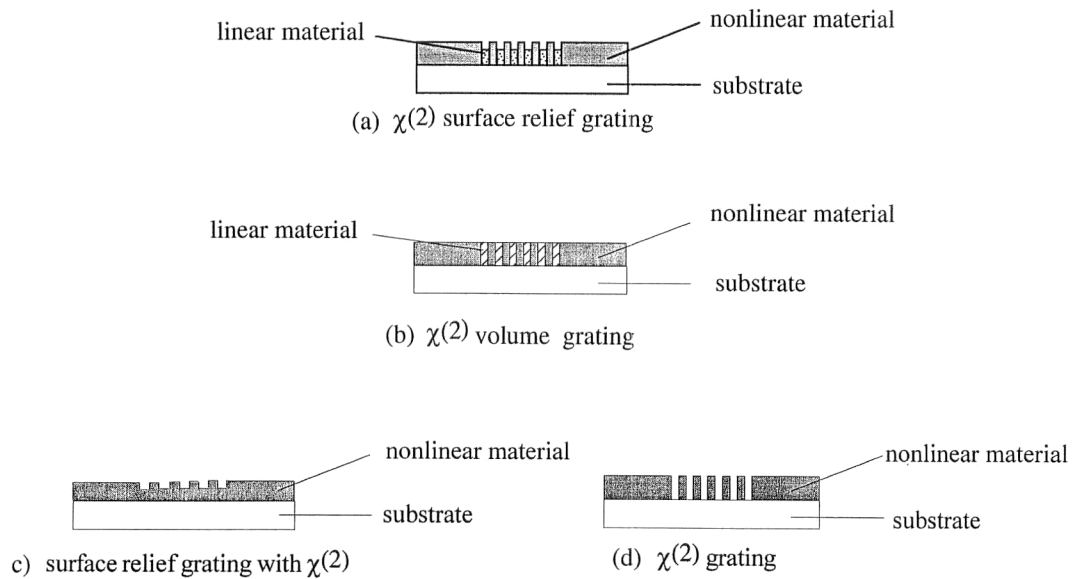


図3 非線形回折格子の分類。

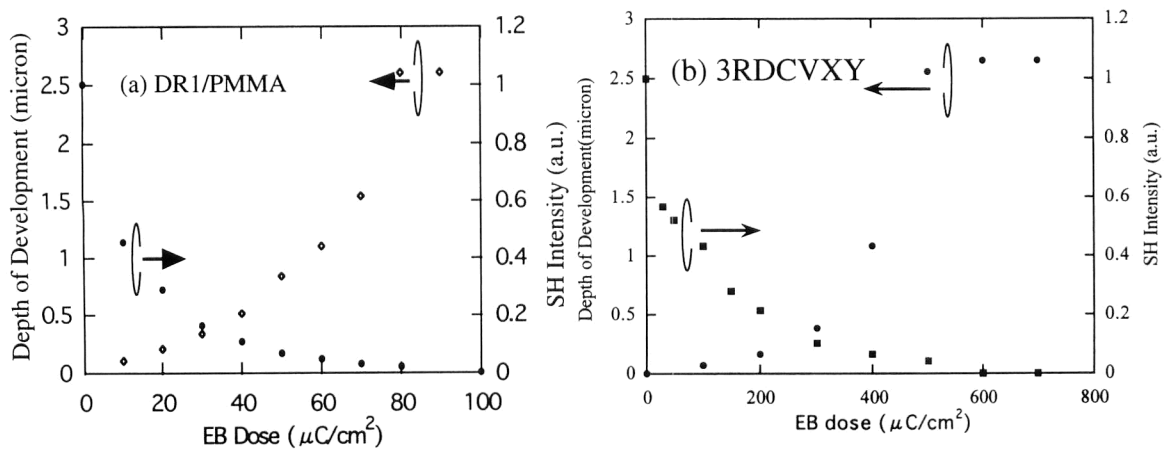


図4 電子線照射量に対する現像深さと第二高調波強度の変化。

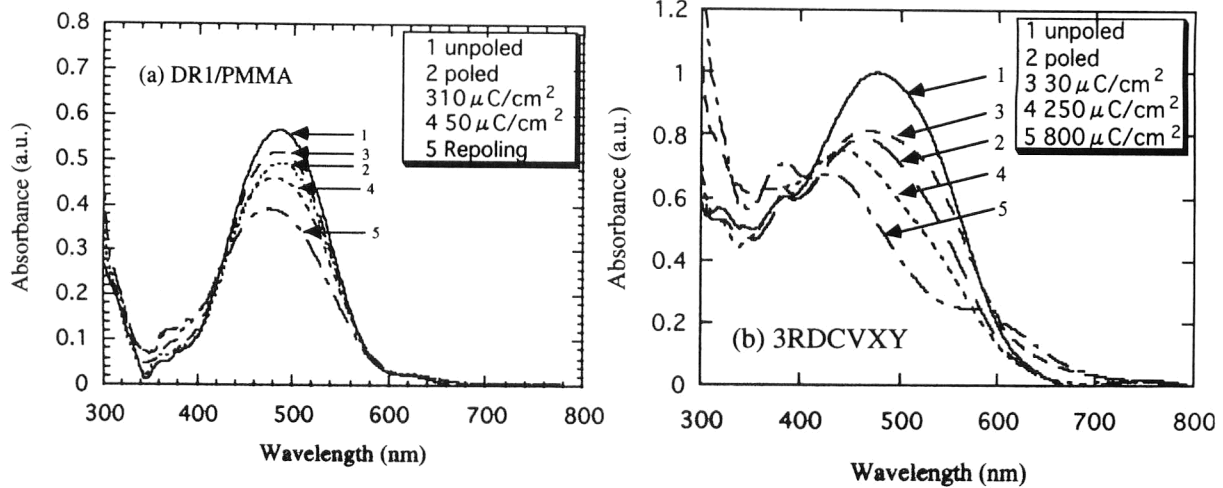


図5 ポーリング前後および電子線照射による高分子薄膜の吸収スペクトル変化。

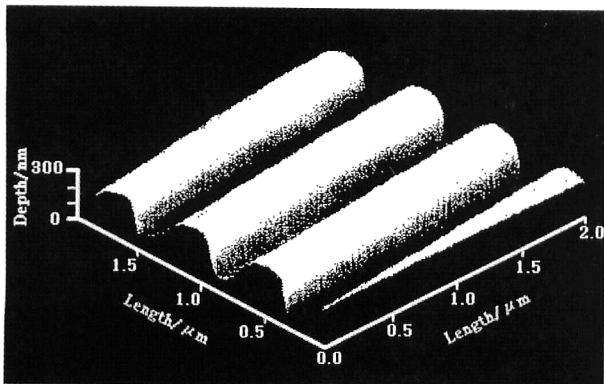


図6 電子線描画法による  $\chi^{(2)}$  SRG の AFM 像。3RDCVXY, 周期  $0.605 \mu\text{m}$ , 深さ  $0.294 \mu\text{m}$ 。

- (1) レーザー照射によって色素部が光異性化あるいは光退色を受け、非線形性が消去される
- (2) 非接触でマスクレス工程で、かつ2次的なエッチング工程が不要である
- (3) 光異性化による非線形性消去は再ポーリングによって復元できるが、光退色による変化は非可逆的である

色素 DR1 を高ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の高分子 T-AP に分散したゲスト/ホスト型を用いた。コロナポーリングを行った試料面に、He-Cd レーザー (455 nm) の照射エネルギー密度を連続的に変えて  $2 \mu\text{m}$  の周期で描画した。ビーム径は  $1 \mu\text{m}$  で、所定のエネルギー密度となるように反復描画した。図7に作製された周期構造<sup>6)</sup>の顕微鏡写真を示す。エネルギー密度に対する吸収スペクトルの変化から  $10 \text{ J/cm}^2$  で光異性化反応が生じ、非線形性を消去できることがわかった。また、 $20 \text{ J/cm}^2$  では光退色の生じることも明らかになった。 $10 \sim 40 \text{ J/cm}^2$  で周期構造の輪郭が明瞭でないのは、光照射部の体積変化がきわめてわずかで非線形性のみが消去されている  $\chi^{(2)}$  volume grating とな

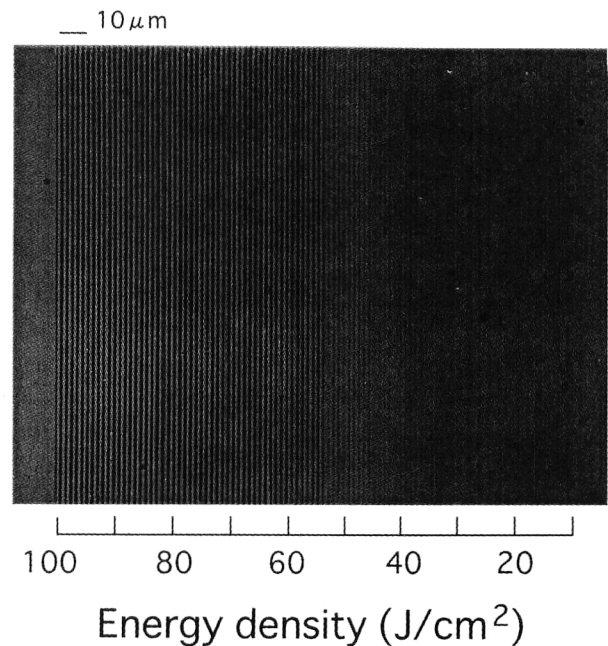


図7 レーザー直接描画法による非線形周期構造。照射エネルギー密度を  $10 \sim 100 \text{ J/cm}^2$  で変化。

っているためである。エネルギー密度がさらに大きくなるとアブレーションが生じ、干渉パターンに対応する凹凸が非可逆的に形成される。この  $\chi^{(2)}$  SRG は輪郭を明瞭に視認できる。

### 3. 単一パルスレーザー干渉法

単一パルス UV レーザー光を2光束に分割し、試料面にその干渉パターンを照射することで、非線形性の消去と凹凸パターンの形成を同時に行う。光源として Nd:YAG レーザーの第三高調波 (波長 355 nm, パルス幅 5 ns) を用いた。この方法の特徴を以下に述べる。

- (1) レーザー照射によって色素部が光異性化あるいは

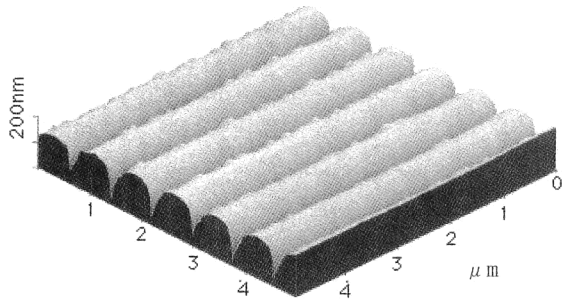


図8 単一パルスレーザー干渉法による非線形回折格子のAFM像。DR1/U-100, 周期0.791  $\mu\text{m}$ , 深さ0.138  $\mu\text{m}$ 。

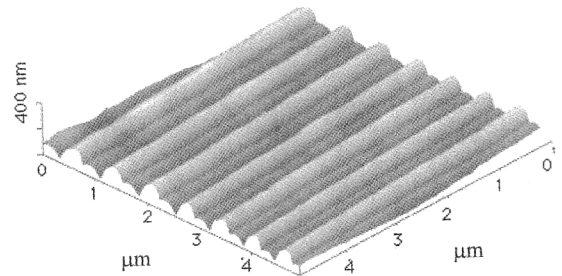


図10 スタンピング法による $\chi^{(2)}$ を有するSRG。DR1/PMMA, 周期0.677  $\mu\text{m}$ , 深さ0.148  $\mu\text{m}$ 。

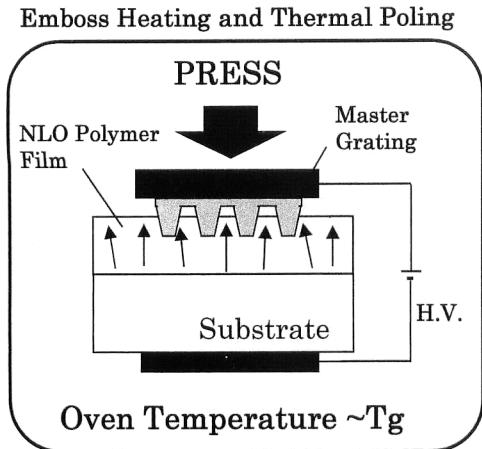


図9 スタンピングとポーリングを同時に行う非線形回折格子の作製。

- 光退色を受け、2次非線形性を消去できる
- (2) レーザー照射によって、フォトアブレーションによる凹凸パターンを形成でき、熱的にも安定である
- (3) 短時間で作製可能で、防振台が不要である
- (4) サブミクロンサイズの微細かつ大面積パターンの作製が可能である
- (5) 非接触かつマスクレス工程で、2次的なエッチング工程が不要である

DR1/T-AP の場合には、照射エネルギー密度が最小 240  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で非線形性が消去されるが、このレベルは光異性化によるものであり再ポーリングすることで非線形性を復元できる。370  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  を超えると非線形性が復元できなくなり、色素の分解やアブレーションが生じ凹凸パターンが形成される。膜厚 1.00  $\mu\text{m}$  の試料に、400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 周期 (=半波長/ $\sin \theta$ ) 1.500  $\mu\text{m}$  の干渉パターンを照射したところ、0.300  $\mu\text{m}$  の深さの非線形回折格子を作製できた。

図8に、DR1/U-100を用いて作製したサブミクロン周期0.791  $\mu\text{m}$ , 膜厚1.26  $\mu\text{m}$ , 深さ0.138  $\mu\text{m}$ の非線形回折格子<sup>7)</sup>を示す。照射エネルギー密度は292  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  であ

った。なお、エネルギー密度の高い凹部の上部は当然非線形性が消去されているが、これが基板との界面まで達しているかは未確認である。

#### 4. スタンピング法

高分子のガラス転移温度付近まで試料薄膜を升温し、あらかじめ作製されたマスターを押し付けた後、冷却して剝離する方法である。この方法の特徴を以下に述べる。

- (1) 低コスト大量生産に適する
- (2) 温度プロセスはポーリング処理と同様で、スタンピングとポーリングを同時に実施できる (図9参照)

マスターは、金属平板にフッ素化ポリイミドを塗布・加工して回折格子を作製したものを使用した。マスター回折格子は、周期0.670  $\mu\text{m}$ , 膜厚2.00  $\mu\text{m}$ , 深さ0.160  $\mu\text{m}$ で、ポーリング電圧は0.8 kVである。DR1/PMMAを用いて作製したところ、図10に示すような周期0.677  $\mu\text{m}$ , 膜厚1.00  $\mu\text{m}$ , 深さ0.148  $\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ を有するSRGを作製できた<sup>8)</sup>。これは、凹凸部ともに非線形性を有するのでこの分類となる (図3参照)。このSRGにNd:YAGレーザー光を入射したところ、SH光の回折が観測され、非線形性を有することを確認できた。なお、スタンピング法では、マスターからの剝離温度がレプリカの形状に大きな影響を与える。この場合は、常温では形状がかなり悪く、50°Cが適温であった。

非線形高分子薄膜光回路の作製技術のうち、1) 電子線直接描画法、2) レーザー直接描画法、3) 単一パルスレーザー干渉法、4) スタンピング法について、非線形回折格子の作製を例にとって解説した。現在、サブミクロン周期の非線形回折格子を1), 3), 4)の方法で作製可能である。これらの方法は、機能性高分子を用いた各種光デバイスの作製や、その集積化に応用可能な技術と考えられる。

## 文 献

- 1) 永田知之, 藤村 久, 杉原興浩, 江上 力, 岡本尚道: “側鎖型高分子を用いた電気光学変調器の設計および製作”, 第60回応用物理学会講演予稿集, 2a-D-1 (1999) p.1088.
- 2) M. Nakanishi, O. Sugihara, N. Okamoto and K. Hirota: “Ultraviolet photobleaching process of azo dye doped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides,” *Appl. Opt.*, **37** (1998) 1068-1073.
- 3) H. Nakayama, O. Sugihara and N. Okamoto: “Direct electron-beam irradiation: a new technique for the erasure of second-order nonlinearity and the fabrication of channel waveguides by use of optical polymeric films,” *Opt. Lett.*, **22** (1997) 1541-1543.
- 4) O. Sugihara, Y. Che, N. Okamoto, H. Fujimura, C. Egami and S. Umegaki: “High-resolution periodically poled structure in diazo-dye-substituted polymer film based on direct electron-beam writing technique,” *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3028-3030.
- 5) Y. Che, O. Sugihara, H. Nakayama and N. Okamoto: “Study on electron-beam lithography with dye-doped polymer material,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316** (1998) 381-384.
- 6) X. Ni, M. Nakanishi, O. Sugihara and N. Okamoto: “Fabrication of  $\chi^{(2)}$  grating in poled polymer waveguide based on direct laser beam writing,” *Opt. Rev.*, **5** (1998) 9-11.
- 7) M. Nakanishi, O. Sugihara, H. Fujimura, C. Egami and N. Okamoto: “Fabrication of  $\chi^{(2)}$  grating in poled polymer film by single pulse UV laser irradiation using holographic grating method,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322** (1998) 43-48.
- 8) M. Nakanishi, H. Yamaji, O. Sugihara, H. Fujimura, C. Egami and N. Okamoto: “Simple fabrication of nonlinear gratings in polymer film using simultaneous process of emboss heating and thermal poling,” submitted to *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*

(1999年10月1日受理)