

Received June 3, 2000; Accepted July 17, 2000

スタンピングとポーリングを同時工程で行う高分子非線形回折格子作製と導波路型波長変換

杉原 興浩^{*,**}・車 彦龍^{*}・中西 慎^{**}・柴田 慎弥^{**}・藤村 久^{**}・江上 力^{**}
岡本 尚道^{**}

*静岡大学サテライト・ベンチャービジネス・ラボラトリー 〒432-8561 浜松市城北 3-5-1

**静岡大学工学部 〒432-8561 浜松市城北 3-5-1

Fabrication of Nonlinear Gratings by Embossing with Poling Technique and Frequency Doubling in Polymer Thin Film Waveguides

Okihiro SUGIHARA^{*,**}, Yanlong CHE^{*}, Makoto NAKANISHI^{**}, Shinya SHIBATA^{**}, Hisashi FUJIMURA^{**}, Chikara EGAMI^{**} and Naomichi OKAMOTO^{**}

*Satellite Venture Business Laboratory, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu 432-8561

**Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu 432-8561

Simple fabrication technique of waveguide components in active polymer thin films by simultaneous process of embossing and poling at elevated temperatures was proposed. Grating master consisting of polyimide die was fabricated and its stability was investigated. The master molded nonlinear optical polymers, and simultaneously, high voltage was applied to the polymers. The grating profile and the nonlinearity were estimated by changing the mold and removal conditions of the master. Moreover, grating-coupled phase-matched frequency doubling was realized.

1. はじめに

非線形高分子（電気光学高分子）^{1,2)}は、大きな2次非線形性（ $\chi^{(2)}$ ），高速な応答速度等の観点から薄膜光導波路構造を用いた波長変換素子，光変調器あるいは高速波長フィルターへの応用が期待される^{3,4)}。高効率な波長変換や広帯域電気光学変調を実現するためには，チャネル型光導波路や $\chi^{(2)}$ 回折格子等の光デバイス部品作製が必要となる。また，アクティブ高分子を用いた集積型光回路の実現には， $\chi^{(2)}$ を有する微細周期回折格子⁵⁾が必要となる。これららの光デバイス部品作製法については，これまで局所ポーリング法³⁾，フォトリソグラフィー&エッチング法⁶⁾，UV光ブリーチング法⁷⁾，あるいは電子線直接描画法⁸⁾等が提案してきた。しかしながら，これらの方法はおのれの工程が複雑，超微細加工に不向き，高コスト等の欠点があり，非線形高分子光デバイスの実用化のためにはより簡便・低コストで汎用性がある新たな作製法が期待されていた。

一方，商用ではコンパクトディスクやレリーフ型回折格子複製の作製法として，さらには最近研究の進展がいちじるしいナノ構造の成形加工法としてスタンピング⁹⁻¹¹⁾が注目を集めている。この方法は，高分子をガラス転移温度（ T_g ）付近まで昇温させてマスターを押しつけることにより，高分子複製を作製する方法であり，高いスループットが期待できる。この温度サイクルは，非線形高分子のポーリングによる $\chi^{(2)}$ 誘起の温度サイクルと同一であることに着目し，本研究では，非線形高分子を用いて，スタンピングとポーリングを同時工程で行う方法（以降「高温圧着ポーリング法」と記述する）を提案，検証する。高温圧着ポーリング法は，以下の特長をもつ。

- (1) 大気中でスタンピングとポーリングを同時工程で行うので，工程の短縮化ができる（他の方法はすべて成形加工および $\chi^{(2)}$ 誘起の2段階あるいはそれ以上の工程を必要とする）
- (2) マスターを用意するだけで非線形高分子複製が大量生産できる（大型装置を必要としない）
- (3) ナノメートルサイズの微細パターンや複雑なパターン

E-mail: todosugi@ipc.shizuoka.ac.jp

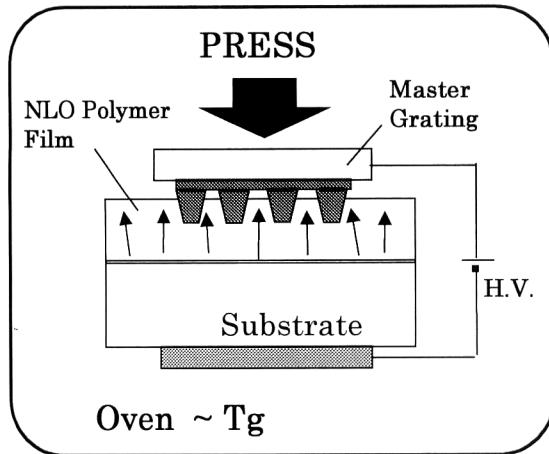


Fig. 1. Schematic diagram of simultaneous embossing and poling at T_g .

ンの作製が可能

- (4) 光部品実装に必要な光軸調整用マーカー作製が可能
- (5) ほとんどの非線形高分子に適用可能である

以上の特長を考慮し、本研究では、高温圧着ポーリング法による非線形高分子光回路の簡便な作製法の確立を目的とし、非線形回折格子作製および光導波路構造を用いた位相整合第二高調波発生 (SHG)への応用についての研究を行った。ここで、非線形回折格子は、その形状・非線形性の分布により文献 12) のように分類されるが、本研究では、その一例として $\chi^{(2)}$ を有する微細周期表面レリーフ回折格子 (SRG) の形成と応用についての実験を行った。

2. 高温圧着ポーリング法

Fig. 1 に高温圧着ポーリングの概要図を示す。非線形高分子薄膜サンプルをグランド電極とマスターで挟み、オーブン中でサンプルを高分子の T_g まで昇温し、マスターを押しつける ($>5 \text{ kgf}$) と同時にポーリング ($\sim 2 \text{ kV/mm}$) を行う。10 分後圧力および電界を保ったまま冷却し、適当な温度でマスターを剥離すると同時に電界印加を終了する。本研究では、2 次非線形性を発現するアクティブ高分子として、以下の 3 種類を用いた。

- ① 色素として、Disperse Red 1 (DR1) をホストメタクリル酸メチル (PMMA) に分散したゲスト-ホストシステム¹⁾
- ② ジアゾ系色素を PMMA の側鎖に一部結合させた共重合高分子 3RDCVXY¹³⁾
- ③ DR1 を高 T_g 高分子 U-100 に分散したゲスト-ホストシステム¹⁴⁾

高分子をスライドガラス (あるいはバイレックスガラス) 基板上にスピンドルコートし、膜厚数 μm の薄膜を形成し、

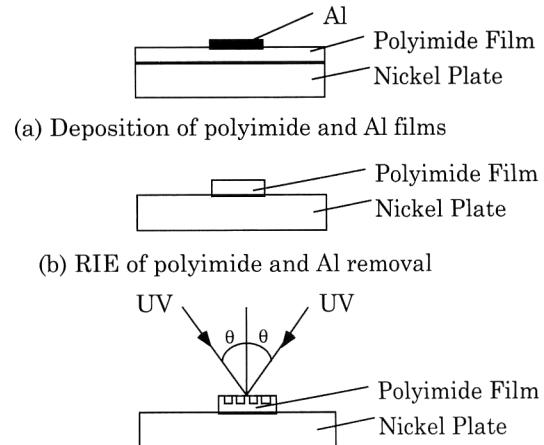


Fig. 2. Fabrication procedure of the master grating.

サンプルとした。

3. マスタリングおよびマスターの安定性

3.1 マスタリング

マスターは圧着成形加工とポーリング用電極という役割をもつため、熱的安定性および機械的安定性等耐候性にすぐれた材料の選択が必要である。この要求に応えるものとして、フッ素化ポリイミド系樹脂¹⁵⁾を格子部分に使用し、電極並びにベース用としてニッケル基板を用いた。Fig. 2 にマスタリングの工程を示す。研磨したニッケル基板上にフッ素化ポリイミド膜を堆積し、その上に真空蒸着により $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の Al マスクを形成する。次に O_2 ガスによる反応性イオンエッチングによりマスク外部のポリイミドを除去した後、Al を湿式エッチングする。マスクにより残ったポリイミド薄膜部分にビーム径 7 mm の単一パルス Nd: YAG レーザー (355 nm) の 2 光束干渉露光によってレリーフ型回折格子を形成する¹⁶⁾。この方法は、シングルモードナノ秒単一パルス UV レーザー照射により簡便にレリーフ型格子を作製するため、除振台を必要としない・多重パルスによる格子形状の劣化が抑制できるという利点をもつ。本研究では、2 光束の入射角を変化させることにより、格子周期 $5.0 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $0.72 \mu\text{m}$, $0.67 \mu\text{m}$ の複合構造マスターを作製した。Fig. 3 に単一パルス UV 光の照射エネルギー密度と周期 $5 \mu\text{m}$ の格子の深さの関係を示す。この結果、 340 mJ/cm^2 以上の照射エネルギー密度で、容易にレリーフ型回折格子を作製できることがわかる。また格子の最大深さは $0.8 \mu\text{m}$ まで得られている。レリーフ構造形成の理由は、フッ素化ポリイミド (フッ素含有量 30 wt%) が波長 355 nm で $0.362 \mu\text{m}^{-1}$ の線形吸収係数をもち、この波長のエネルギー帯に近い C-C

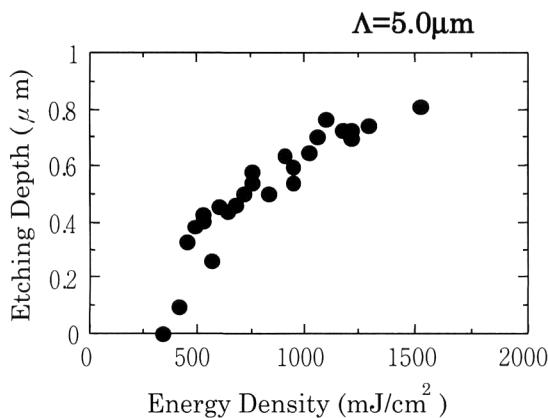


Fig. 3. Depth of etching of polyimide as a function of UV energy density.

結合の切断によって、レーザーアブレーション現象が生じたためと考えられる。また、フッ素の含有量が異なるサンプル（フッ素含有量 22 wt%, 0 wt%）で同様の実験を行ったところ、フッ素含有量が少ないほど、低エネルギー密度で加工が可能であることがわかった。これは、フッ素含有量の減少によって波長 355 nm の吸収係数が増加するためである。さらに、フッ素含有量を変化させることで、ポリイミド領域の誘電率を制御でき、非線形高分子の誘電率と整合させることにより均一なポーリング電界分布が得られるという利点ももつ。Fig. 4(a), (b) にフッ素化ポリイミド薄膜上に作製した周期 1.0 μm および 0.72 μm のリーフ回折格子の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。

マスターに要求される特性として、耐熱性、耐圧性、耐薬品性が挙げられる。複製の大量生産を目的とした繰り返し成形加工に用いるために、これらは重要な要素であるといえる。そこで、金属・ポリイミド複合構造マスターの耐久試験を行った。

3.2 耐熱試験

ポリイミド樹脂のガラス転移温度は 350~420°C であり、高い耐熱性を有している。そこで、高温時のサブミクロン周期 SRG の形状変化の有無について調べた。試料は、ガラス基板上のポリイミド薄膜に、周期 0.72 μm の SRG を形成したものを用いた。耐熱試験は、200°C と 300°C で行った。形状変化の測定は、SRG に He : Ne レーザー光 (632.8 nm) を垂直に入射し、入射光と反射 1 次回折光をフォトダイオードで測定した。Fig. 5 に、時間変化に対する回折効率の変化を示す。200°C と 300°C の高温中に 200 時間以上放置しても、回折効率に変化はみられなかった。この結果から、300°C の高温中に置いても SRG のパターンは形状を維持することができ、熱的に安定していることがわかった。

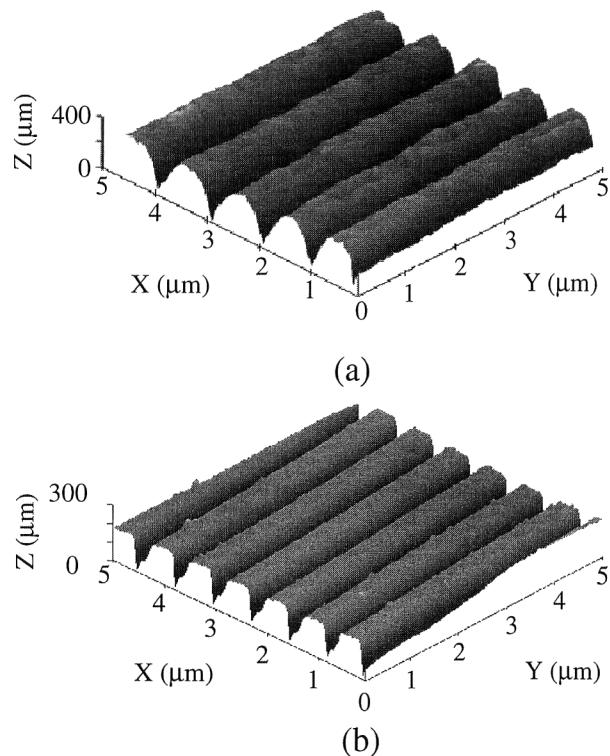


Fig. 4. AFM photographs of master grating with 1.0 μm and 0.72 μm period.

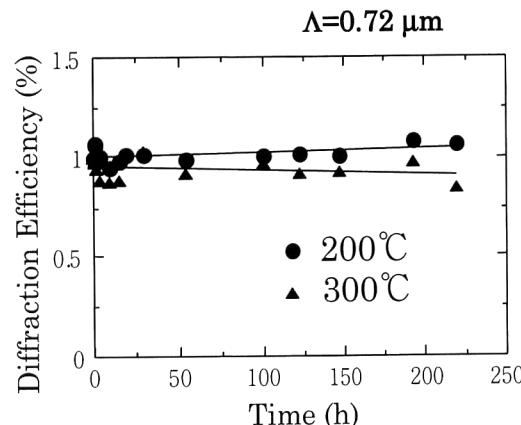


Fig. 5. Thermal stability of diffraction efficiency of the master grating for 200°C and 300°C.

3.3 耐圧試験

圧着ポーリングを複数回行った場合に、マスターのリーフ形状に変化が生じるかを同様の実験系で調べた。温度 100°C の条件で、DR 1/PMMA 薄膜（色素濃度 10 wt%）に圧着ポーリングを行い、マスターの 1 次回折効率の変化を測定した。マスター SRG の周期は 0.67 μm 、マスターのスタンプ圧力を 20 kgf とした。Fig. 6 に圧着ポーリングの回数に対するマスターの 1 次回折効率変化を示す。未使用のマスターの回折効率は 3% であり、1 回目の圧着ポーリングを行った後、回折効率は 12% まで増加し、2 回目

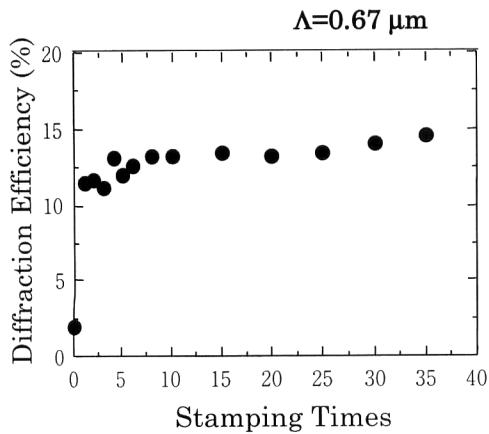


Fig. 6. Mechanical stability of diffraction efficiency of the master grating against stamping times.

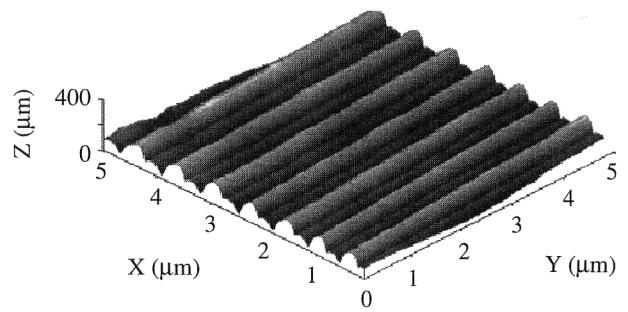


Fig. 8. AFM photograph of DR1/PMMA replica grating with $0.67 \mu\text{m}$ period for the removal temperature of master at 50°C .

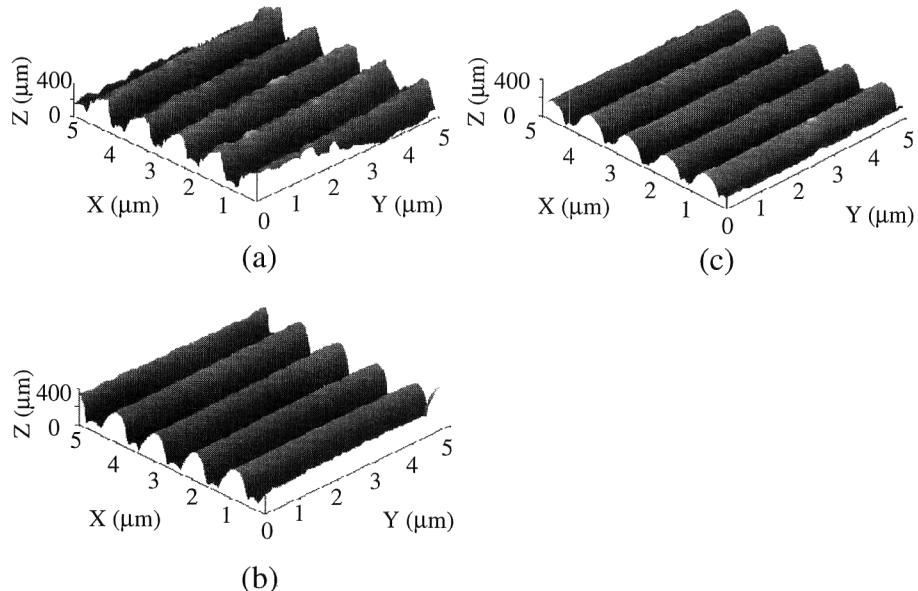


Fig. 7. AFM photographs of DR1/PMMA replica grating with $1.0 \mu\text{m}$ period for different removal temperatures of master grating. (a) 25°C , (b) 50°C , (c) 90°C .

以降少なくとも35回はほぼ一定となった。1回目の使用で効率が増加した理由は、現在のところ不明であるが、回折格子作製直後のフッ素化ポリイミド表面が強く帯電していることやアブレーションによってマスター表面に残存した付着物が、圧着ポーリングによって除去されたこと等が考えられる。2回目以降の回折効率は安定しており、ポリイミドで作製したマスター回折格子は、高い機械的強度を示し、複数回の使用にも十分耐えることがわかった。また、上記のような傾向（未使用時のマスターの回折効率は低く、圧着後の回折効率が上昇し、安定になる）は、別のマスターでも再現よく得られており、この現象解明および複製への影響について今後調査する必要がある。

4. 高温圧着ポーリング法による非線形回折格子の作製・評価

次に、上記の高温圧着ポーリング法により、非線形回折格子を作製・評価した。まず、周期 $1.0 \mu\text{m}$ のマスターを用いて、マスターの剥離温度を室温、 50°C 、 90°C と変化させたときの DR1/PMMA 複製の回折格子形状を、AFM によって観測した。複製回折格子の AFM 像をそれぞれ Fig. 7(a), (b), (c) に示す。同様に Fig. 8 には周期 $0.67 \mu\text{m}$ のマスターを用いて成形した複製格子形状（剥離温度 50°C ）の AFM 像を示す。Fig. 7 のように室温まで冷却して剥離した場合は、形状が荒れる結果になった。これは、ガラス転移温度下で軟化した PMMA 樹脂がマスターの格子（ポリイミド表面）と密着し、サンプル温度を室温まで下げる过程中によって完全に固化したため、剥離性

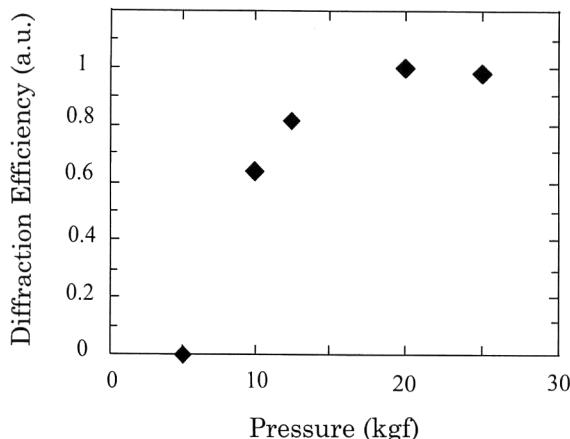


Fig. 9. Diffraction efficiency of DR1/PMMA replica grating with $1.0 \mu\text{m}$ period as a function of press force of master grating.

Table 1. Depth of master and replica gratings for each period.

Period of master (μm)	0.67	0.72	1.0	5.0
Depth of master (nm)	~172	~228	~364	~600
Depth of replica (nm)	~171	~205	~314	~568

が弱くなったと考えられる。50°C や 90°C の状態では、PMMA 樹脂は若干軟化状態にあると推測でき、剥離が簡単であり、マスターの形状を反映した良好な形状を得ることができた。しかしながら、90°C の状態での複製格子深さが 50°C や室温での場合と比較して約 30% 浅くなかった。また、高温での剥離は、色素分子の配向緩和のために最大限に非線形光学効果を得ることができない問題も生じてしまう。50°C で剥離を行った場合の格子付近の非線形光学定数を評価¹⁾したところ、 $d_{33}=22 \text{ pm/V}$ (532 nm において) が得られ、室温まで冷却した場合とほぼ同程度の値を得ることができた。以後、最適剥離温度を 50°C に設定して実験を行った。また、他の周期のマスターを用いて高温圧着ポーリングを行ったサンプルについても同様な剥離温度依存性の傾向が得られた。

次に、マスターをスタンプするときの圧力を変えて実験を行った。マスター回折格子周期は $1.0 \mu\text{m}$ のものを用いた。Fig. 9 にその結果を示す。5 kgf 以上の圧力から DR1/PMMA 表面にレリーフが形成されはじめ、スタンプ圧力を増すことで回折効率を増加することができた。また、20 kgf の圧力で回折効率はほぼ飽和に達し、30 kgf 以上ではガラス基板が破壊されるという結果となった。また、Table 1 には、20 kgf の圧力で異なる周期のマスターを圧着して成形した複製 SRG の深さを示す。表のように、周期にかかわらずほぼマスターと同程度の深さを得ることができた。

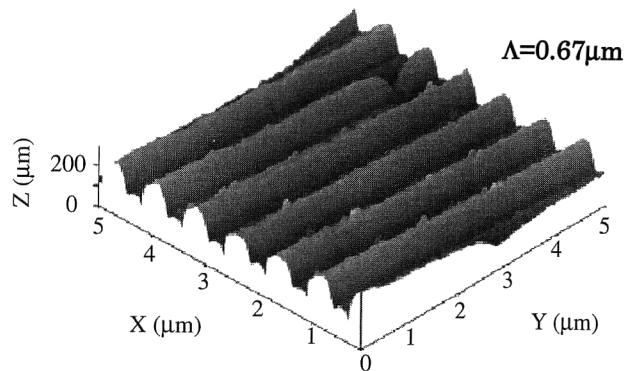


Fig. 10. AFM photograph of 3RDCVXY replica grating with $0.67 \mu\text{m}$ period.

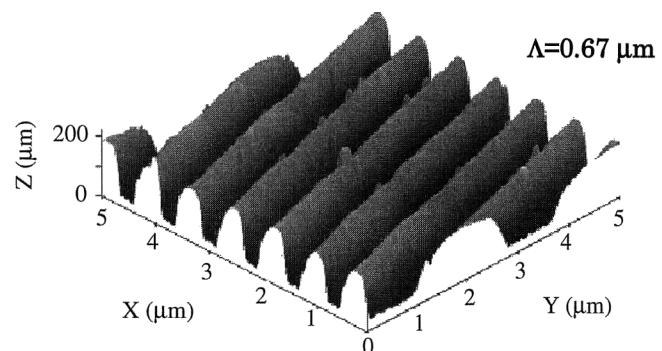


Fig. 11. AFM photograph of DR1/U-100 replica grating with $0.67 \mu\text{m}$ period.

また、本方法を用いて、側鎖型高分子 3RDCVXY 薄膜や PMMA より T_g の高い材料である DR1/U-100 薄膜でも $\chi^{(2)}$ を有する SRG を作製できた。マスターとして周期 $0.67 \mu\text{m}$ のものを使用し、3RDCVXY では $T_g=140^\circ\text{C}$ と等しい温度のオープン中に入れて圧着ポーリングを行った。また、DR1/U-100 では、 $T_g < 193^\circ\text{C}$ であるが 150°C のオープン中で行った。それぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に作製した $\chi^{(2)}$ を有する SRG の AFM 像を示す。このとき得られた 2 次非線形性を回折格子付近で測定したところ、532 nm においてそれぞれ $d_{33}=100 \text{ pm/V}$ (3RDCVXY), $d_{33}=30 \text{ pm/V}$ (DR1/U-100) であった。このように、高温圧着ポーリング法は、非線形高分子の材質を問わずほとんどの高分子薄膜についても同様に $\chi^{(2)}$ を有する SRG の作製が行えるという汎用性があることが明らかになった。また、一部の非線形高分子では T_g より低いポーリング温度でも圧着ポーリング法は可能であることがわかった。

5. 非線形回折格子からの SHG

非線形回折格子は、光導波路の重要なコンポーネントとして波長変換素子、光変調器、光結合器、光波長フィルタ

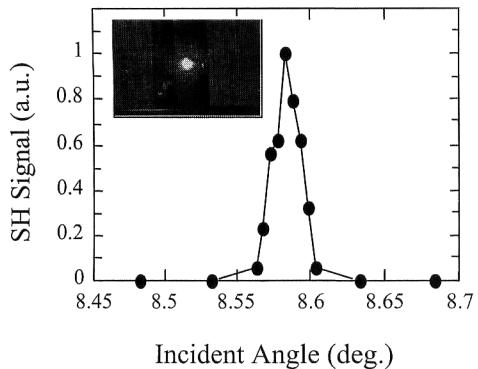


Fig. 12. Diffracted SH signal as a function of incident angle of fundamental beam and photograph of SHG.

に応用されるが、 $\chi^{(2)}$ を有するSRGの評価として、非線形回折格子に基本波を入射すると高調波の回折光を観測することができる。この回折光の一部は基本波と異なる方向に出射する。高温圧着ポーリング法によってDR1/PMMA薄膜に周期 $0.67\text{ }\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ を有するSRGを作製し、SHGの観測を行った。SRGに基本波光 1064 nm のNd:YAGレーザーを入射したところ、透過0次、透過1次、透過2次、反射1次回折SHGを観測することができた。基本波の入射角を変化させて透過1次回折SH出力をフォトダイオードで検出した結果並びに回折SHG写真をFig. 12(縦軸規格化)に示す。入射角が $\theta=8.58^\circ$ のとき、基本波のm-ラインが観測されると同時に測定SH出力は最大となり、回折格子結合型位相整合¹⁷⁾が達成できた。入射光のピーク電力は 3 kW であり、発生したSH波のピーク電力は 0.039 mW を得た。基本波の導波路入力結合効率 18.3% を考慮すると、SHGの変換効率は $7.1 \times 10^{-3}\%$ と評価できた。実際には透過1次回折光の他に、透過0次回折、透過2次回折、反射1次回折SHGも観測されているので、これらの高調波電力を加えると効率は倍以上と見積もられる。また、周期 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ を有するSRGを用いて同様の実験を行ったところ、SHGの変換効率は $1.6 \times 10^{-2}\%$ (基本波入力結合効率 17.9%)を得た。変換効率はいずれも小さな値となつたが、膜厚制御や吸収のない領域での測定、あるいは d_{33} の大きな材料(3RD-CVXY等)を用いることや格子のブレーズ化により結合効率を改善することで、より高効率な変換が可能と考えられる。

6. 結 論

高分子薄膜に非線形回折格子をより簡便な方法で作製するため、新しく高温圧着ポーリング法を提案・実証した。マスターは、ニッケル基板上のポリイミド薄膜に

SRGを形成したものを用いた。高温下で各種非線形高分子薄膜にマスターを押しつけると同時にポーリングを行ったところ、~サブミクロン周期の $\chi^{(2)}$ を有するSRGを作製することができ、その作製条件について検討した。また本方法はさまざまな非線形高分子薄膜に適用できることが明らかになった。

マスターの耐久性を測定したところ、 300°C の高温下に200時間放置してもSRGの形状に変化はなく、高い熱安定性を示した。また、圧着ポーリングを数十回行っても、マスターのSRGの形状に変化はないことがわかった。この結果から、作製した複合材料構造マスターは、耐熱性と機械的強度にすぐれており、実用化に適している。

DR1/PMMA薄膜に作製した $0.67\text{ }\mu\text{m}$ 周期および $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ を有するSRGに、基本波を入射したところ、SHGの回折を観測するとともに、回折格子結合型位相整合を達成した。

これまでの非線形回折格子の作製は、ポーリングとパターン形成の2工程が必要であったが、この高温圧着ポーリング法は、1工程で $\chi^{(2)}$ を有するSRGを作製できるメリットをもつ。さらに、マスターの形状を選択することによって、複雑な非線形高分子導波路パターンの作製も可能である。本研究の作製法によるサブミクロン周期のマスターSRGの深さは、 300 nm 程度であった。深さ μm オーダーのアスペクト比の高い構造やさらに微細(ナノメートルレベル)なパターンを得るために、リソグラフィー・エッチング技術を用いて、マスターを作製することで実現可能である。これらのパターンについては、現在さらなる研究を進行中である。高温圧着ポーリング法は、高スループットに代表されるその多くの利点から、アクティブ高分子を用いた光回路デバイス実用化が期待でき、今後の研究開発の進展が期待される。

本研究を遂行するにあたり、山路日出雄氏に実験の多大なる協力をいただいたことを感謝する。また、本研究の一部は文部省科学研究費(12650341)の補助のもとに行われたものである。

文 献

- 1) K. D. Singer, J. E. Sohn and S. J. Lalama: "Second harmonic generation in poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 248-250.
- 2) K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz and M. L. Schilling: "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films," *Appl.*

- Phys. Lett., **53** (1988) 1800–1802.
- 3) G. Khanarian, R. A. Norwood, D. Haas, B. Feuer and D. Karim: “Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide,” Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 977–979.
 - 4) J. I. Thackara, G. F. Lipscomb, M. A. Stiller, A. J. Ticknor and R. Lytel: “Poled electro-optic waveguide formation in thin-film organic media”, Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 1031–1033.
 - 5) F. Kajzar, G. Blau and G. Vitrant: “Electro-optic modulation, second harmonic generation, and light deflection in organic films with distributed couplers,” Proc. POF '97 (1997) pp. 90–91.
 - 6) S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohama, T. Kaino and M. Asobe: “Quasi-phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure,” Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 1760–1762.
 - 7) G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis and E. W. Meijer: “Poled polymers for frequency doubling of diode lasers,” Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 435–437.
 - 8) 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.
 - 9) S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom: “Imprint lithography with 25-nanometer resolution,” Science, **272** (1996) 85–86.
 - 10) K. E. Paul, T. L. Breen, J. Aizenberg and G. M. Whitesides: “Maskless photolithography: Embossed photoresist as its own optical element,” Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 2893–2895.
 - 11) J. A. Rogers, M. Meier, A. Dodabalapur, E. J. Laskowski and M. A. Cappuzzo: “Distributed feedback ridge waveguide lasers fabricated by nanoscale printing and molding on nonplanar substrates,” Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 3257–3259.
 - 12) 岡本尚道, 杉原興浩: “非線形薄膜光回路の作製技術”, 光学, **29** (2000) 60–65.
 - 13) Y. Shuto, M. Amano and T. Kaino: “Electrooptic light modulation and second-harmonic generation in novel diazo-dye-substituted poled polymers,” IEEE Photonics Technol. Lett., **3** (1991) 1003–1006.
 - 14) M. Ozawa, H. Nakayama, O. Sugihara, N. Okamoto and K. Hirota: “Guest-host polymer films for stable and large second-order nonlinearity,” Nonlinear Opt., **15** (1996) 171–174.
 - 15) T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi and Y. Hasuda: “Polyimide derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3,” Macromolecules, **26** (1993) 419–423.
 - 16) T. Lippert, T. Gerber, A. Wokaun, D. J. Funk, H. Fukumura, and M. Goto: “Single pulse nm-size grating formation in polymers using laser ablation with an irradiation wavelength of 355 nm,” Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 1018–1020.
 - 17) G. Blau, E. Popov, F. Kajzar, A. Raimond, J. F. Roux and J. L. Coutaz: “Grating-assisted phase-matched second-harmonic generation from a polymer waveguide,” Opt. Lett., **20** (1995) 1101–1103.