

第5章 電子ビームを用いた電気光学デバイスの作製技術

5.1 はじめに

電子ビーム描画法は、高分子に電子線を照射することで化学変化を起こさせ、任意のパターンを作製する方法である。これまで述べてきた可視光や紫外線を用いた加工に比べて次のような利点を有する。(1)真空中で描画するため、ダストの影響を無視できる。(2)サブミクロンのパターンを高解像度でかける。(3)CADにより複雑なパターンの書込みも可能である。このため、電子ビーム描画法は半導体のマスク作製や光導波路の作製に広く利用されている。レジスト材料として、高感度・高解像度のものが開発され市販されている。光導波路材料としては、PMMA、ポリイミド[1]などがあり、これを使った光導波路の作製が報告されている。

アゾベンゼン高分子薄膜は、レジスト材料であるポリマーをホスト材料としているため、通常のレジストと同じように電子ビームにより加工することができる。この加工においては、色素を分散したDR1/PMMA[2]、側鎖型の3RDCVXY[3]を湿式現像によりエッチングし、非線形性を付加する方法が報告されている。また、興味深い方法として、U-100[4]などをホストとする材料では熱を印加するだけで現像が行えることが報告されている。この場合、熱現像とポーリングが同時に行え、作製プロセスを少なくできるという利点がある。また、色素を含むため通常のレジストとは違った特性も示す。その一つが電子ビームによるブリーチングや非線形性の消去であり、DR1/PMMA、U-100を用いた $\chi^{(2)}$ グレーティングの作製が報告されている[2,4]。これらの加工法は、微細な周期構造や任意の導波路パターンなどを作製する際に大変有効である。また、非線形性を持った計算機ホログラム(CGH)[5]やキノフォーム[6]の作製が可能である。そこで、DR1/PMMA、Poly-Orange Tomを用いたブリーチング、エッチング特性を調べ、EOデバイス作製法を検討する。さらに、CGHと非線形性を組合せたデバイス作製の第1段として、DR1/PMMAにダマングレーティング(DMG)を書込み、それに非線形性を付加することを試みる。

5.2 アゾベンゼン高分子薄膜を用いた電気光学デバイスの作製

ここでは、分散型のDR1/PMMA、側鎖型のPoly-Orange Tomの電子ビームによるEOG作製法について述べる。作製法は図5.2.1に示すように、ブリーチング及びエッチングによってグレーティングを作製し、コロナポーリングによって非線形性を付加する。

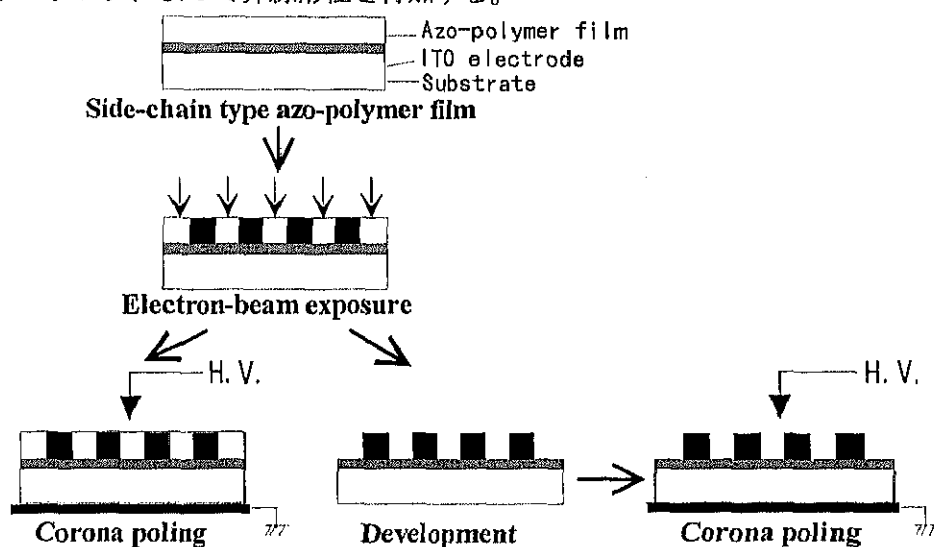


図 5.2.1 電子ビームによるEOグレーティングの作製法

5.2.1 ブリーチングによるグレーティングの作製

アゾ色素を分散したポリマーフィルムに強い電子ビームを照射することで、ブリーチング現象を起こすことができる。このメカニズムは2段階で起こり、最初ポリマーの切断が起こり、次に色素分子が壊されることでブリーチングがおこる。まず、DR1/PMMA、Poly-Orange Tomのブリーチング特性を調べた。今回用いたサンプルの厚さはどちらも約1 μm である。また、色素濃度はDR1/PMMAが10wt%、Poly-Orange Tomが60wt%である。このサンプルは電子ビームにおけるチャージアップを防止するために、ITO付ガラス基板の上にスピコートした。図5.2.2(a),(b)はDR1/PMMA、Poly-Orange Tomに電子ビームを照射した際の吸光度の変化を示す。電子ビームの使用条件は、加速電圧20kV、電流値 1×10^{-10} (A)、倍率200倍であり、この時のビーム径は約40nmである。ドーズ量を0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ まで増加することにより、490nm,440nm付近の吸光度の減少及び370nm,345nm付近での吸収度の上昇が確認された。図5.2.3(a),(b)は吸光度のドーズ量依存性を示したものであり、DR1/PMMAでは波長489nm,370nm、Poly-Orange Tomでは波長438nm,346nmでの吸光度の変化を示す。どちらもドーズ量に対してほぼ線形に減少又は増加していることが確認できた。実験結果から分かるように、DR1/PMMAに比べてPoly-Orange Tomの吸光度の減少割合は小さく、ブリーチングされにくいことが分かる。これは、ポリマーの安定性等が関係していると考えられる。

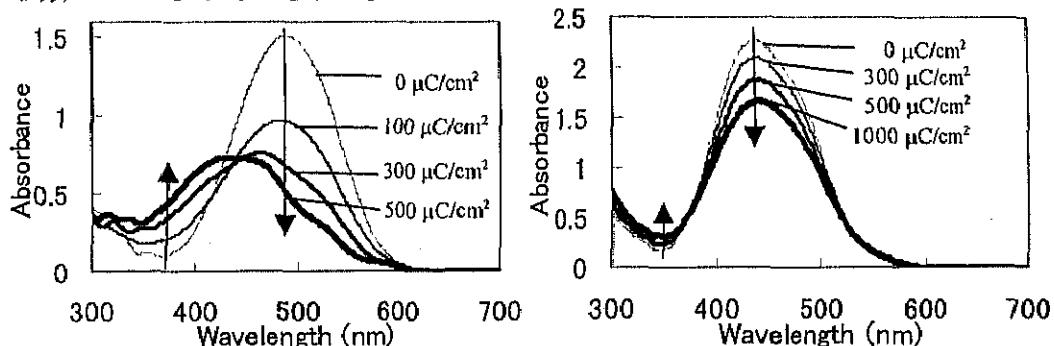


図 5.2.2 電子ビーム照射による吸光度の変化 (a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

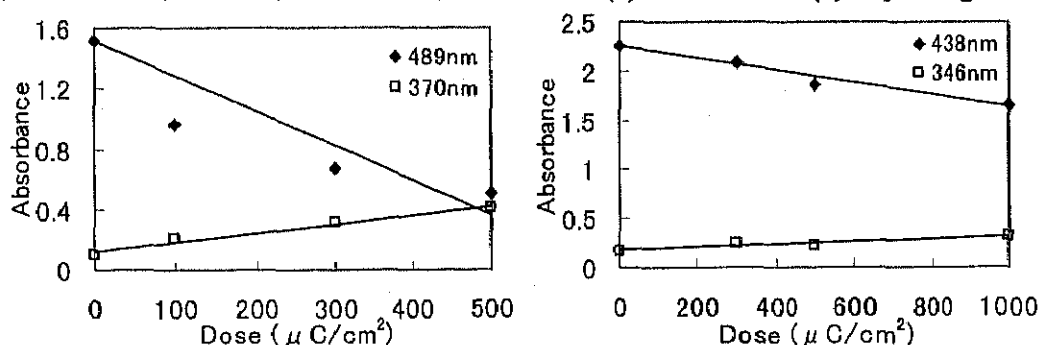


図 5.2.3 吸光度のドーズ量依存 (a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

次に、このブリーチング現象を利用して回折格子(周期 10 μm)の作製を行った。図 5.2.4(a),(b)はDR1/PMMAに作製した回折格子の1次回折効率及びレリーフ深さのドーズ量依存性を示したものである。1次回折効率は50cm後方でパワーメーターにより、レリーフ深さはAFMを用いて測定した。回折効率とレリーフ深さは同じような傾向を示し、ドーズ量の増加とともに増加し、700 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 付近で飽和状態を示すことが確認された。また、大きなドーズ量照射によるポリマー分子の切断によって直接レリーフ構造が作製されることが分かった。次に、作製したグレーティングをDR1/PMMAのT_gである110度でベーキングしたところ、回折効率及びレリーフ深さが増加することが確認された。この増加は熱重合に

よって起こっていると考えられる。このことから、ポーリングを行う際同時にレリーフ深さも増加できることを示している。図 5.2.5(a),(b)は $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射した際の試料表面を AFM によって観測したものであり、ベーキング前の表面はほぼ正弦的な変化をしているのに対し、ベーキング後は熱重合により構造が改良され、矩形の山を持った形になる。 $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射によるレリーフ深さは約 140nm から約 220nm へと約 80nm の増加が観測された。図 5.2.6 はドーズ量を $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に固定し、グレーティング周期を変えていったものである。このドーズ量では $10\mu\text{m}$ 以下の周期になると急激な 1 次回折効率の減少が観測される。これはブリーチングの影響により未露光部でもポリマー及び色素の切断がおこってしまうためと考えられる。このグレーティングを 110 度でベーキングしたところ、上記と同じように回折効率の増加が確認された。

次に、膜厚 $1\mu\text{m}$ の Poly-Orange Tom に周期 $10\mu\text{m}$ のグレーティングの作製を行った。図 5.2.7 にドーズ量と回折効率の関係を示す。しかし、得られる回折効率は小さく、 $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ のドーズ量で約 0.035% であった。これは、DR1/PMMA と違って Poly-Orange Tom は強い露光でも色素の切断がおこらず、レリーフがほとんど形成されないことに基づいていると考えられる。つまり、Poly-Orange Tom のホストポリマーは電子ビームに対して安定であることを示している。また、ブリーチングの影響が未露光部へ影響を与えている可能性も考えられる。

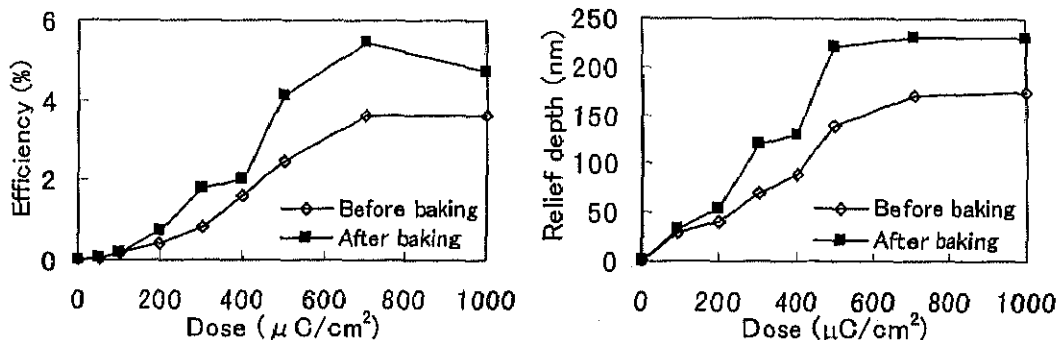


図 5.2.4 (a)回折効率のドーズ量依存 (b)レリーフ深さのドーズ量依存

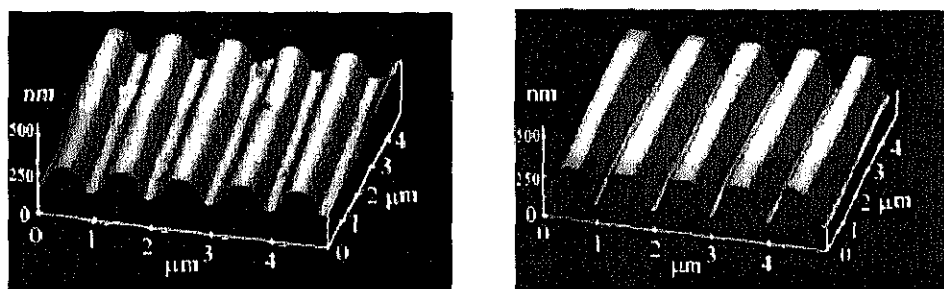


図 5.2.5 グレーティングの表面図 (a)熱印加前 (b)熱印加後

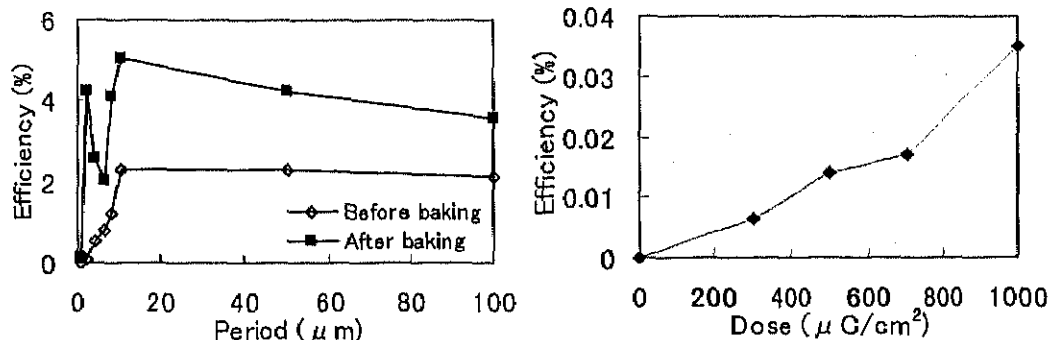


図 5.2.6 周期依存性(ドーズ量 $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 図 5.2.7 Poly-Orange Tom のブリーチング(周期 $10\mu\text{m}$)

5.2.2 エッチングによるグレーティングの作製

DR1/PMMA はブリーチング、熱現像によってもグレーティングが作製可能であることを前節で述べたが、レジスト材料としても使われる PMMA は現像、リンス処理を行うことで簡単にレリーフ型グレーティングを作製することができる。このメカニズムは図 5.2.8 に示す通りである。PMMA に電子ビームを照射すると側鎖の切断反応、一酸化炭素の離脱、安定な 3 級ラジカル形成、 β 開裂による主鎖切断、アシル基(RCO-)で安定化された 3 級ラジカル生成がおこる。以上のような電子ビーム照射による主鎖切断が露光部を溶解させる原因である。

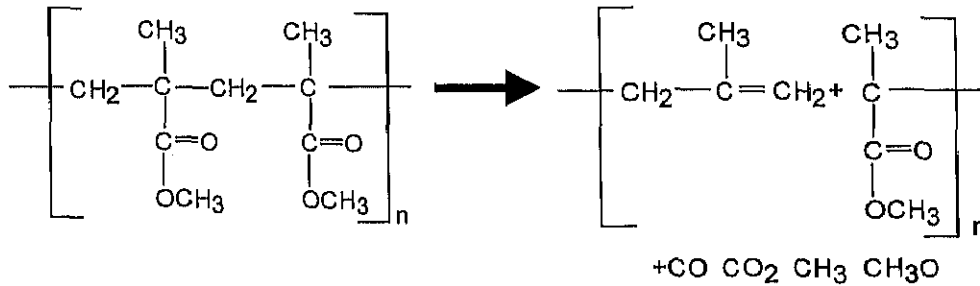


図 5.2.8 電子ビーム照射による PMMA の変化

今回、膜厚 $1\mu\text{m}$ の DR1/PMMA に周期 $10\mu\text{m}$ のグレーティングの作製を行った。電子ビームの使用条件は次の通りである。加速電圧 20kV 、電流値 $1 \times 10^{-10}(\text{A})$ 、倍率 200 倍であり、この時のビーム径は約 40nm である。現像液には酢酸イソアミル(98%、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ 、b.p.= 142 度)、リンスには純水を用いた。図 5.2.9(a)はドーズ量とレリーフ深さの関係を示したものである。レリーフ深さはドーズ量が大きくなるに従い大きくなる。また、現像時間にも依存し、5 秒より 10 秒現像した場合の方が同じドーズ量でもレリーフ深さが深くなる。実験結果よりドーズ量: $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、現像時間:10 秒、リンス時間:15 秒で完全にエッチングが行われていることが分かる。図 5.2.9(b)は作製されたグレーティングを AFM により観測したものである。矩形型のグレーティングが作製されていることが確認できた。また、現像液として酢酸イソアミルと酢酸エチルを 9 対 1 で混ぜたものを使用し、10 秒現像を行ったものでは急激なエッチング現象がおこりポリマー自体がエッチングされることが確認された。図 5.2.10(a)はドーズ量を $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ まで増やした場合のドーズ量に対するレリーフ深さの関係を示す。 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ より大きいドーズ量ではレリーフ深さは次第に小さくなる。図 5.2.10(b)はドーズ量が $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合の表面図である。図から、オーバーエッチングによりデューティー比が変化していることが分かる。これは前節で述べたブリーチングの影響を受けているためと考えられる。ゆえに、ドーズ量が強くなるとオーバーエッチングによりデューティー比及びレリーフ深さが変化することが分かった。

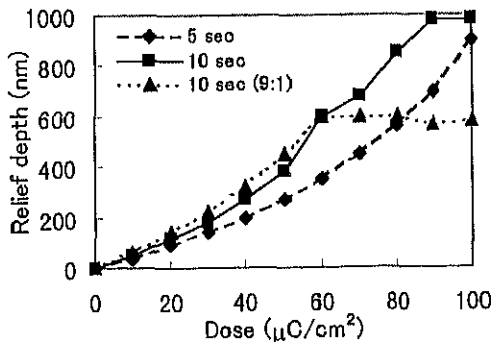
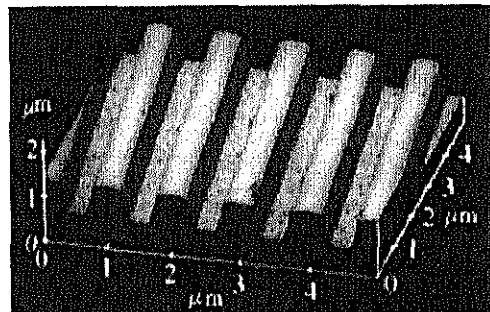


図 5.2.9(a) ドーズ量とレリーフ深さの関係



(b) AFM により測定した表面図

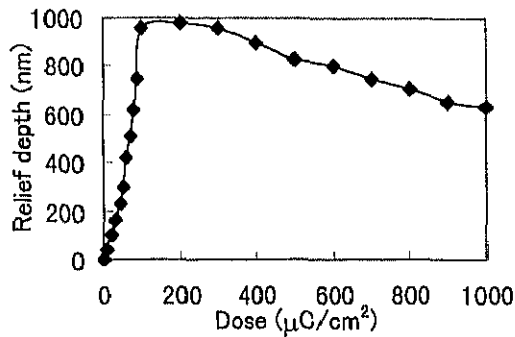
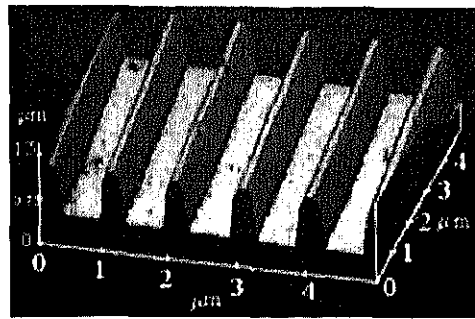


図 5.2.10(a)ブリーチングの影響(現像:5s)



(b)AFM 像(500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

次に、デバイス作製に重要なサブミクロンのグレーティングの作製を行った。サンプルは厚さ約 $1\mu\text{m}$ の DR1/PMMA(10wt%)を用いた。作製はドーズ量及びビーム径を変えて行った。図 5.2.11 はレリーフ深さのグレーティング周期依存性を示す。グレーティングは、ドーズ量を 50、70、100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の 3 条件で、ビーム径を 13、40nm(電流値は $1\times 10^{-11}(\text{A})$ 及び $1\times 10^{-10}(\text{A})$) の 2 条件で、5 周期のグレーティング周期を変えて作製した。また、レリーフ深さは AFM により測定した。図 5.2.11 から、周期が細くなるに従いレリーフ深さが浅くなっていることが分かる。この特性はサブミクロン領域で顕著である。ドーズ量について見ると、上記で示したようにドーズ量が大きいほどレリーフ深さは深くなる。サブミクロン領域でもその特性は同じである。ビーム径について見ると、ミクロン領域ではそれほど大きな影響は観測されなかったが、サブミクロン領域では多少ではあるがビーム径が細い方が観測されるレリーフ深さが深いことが確認された。このように、サブミクロン領域でグレーティングのレリーフ深さが小さくなる原因としては、図 5.2.2 に示すようなブリーチングの影響が考えられる。このブリーチングが未照射領域に影響を与え、本来エッチングされないはずの未照射領域までエッチングしてしまうことが予想される。そこで、 $0.5\mu\text{m}$ のグレーティングを AFM により測定した結果を図 5.2.12 に示す。作製条件は、ドーズ量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、ビーム径 13nm であり、測定されたレリーフ深さは約 270nm であった。グレーティング領域の山の高さはグレーティング領域外の高さに比べて低くなっていることが分かる。このことからブリーチングによるオーバーエッチングを受けていることが明らかである。ただし、この高さの差は劇的に大きいわけではなく、また谷の部分とがっていることから正しいレリーフ深さが測定されていないことが分かる。これは、AFM の測定上の問題であり、サブミクロンでレリーフ深さが深い場合にはカンチレバーが深く入り込めず正確な測定は不可能になる。そのため、正確な測定にはグレーティングを切断して、断面を測定する走査型トンネル顕微鏡(STM)などを用いる必要がある。

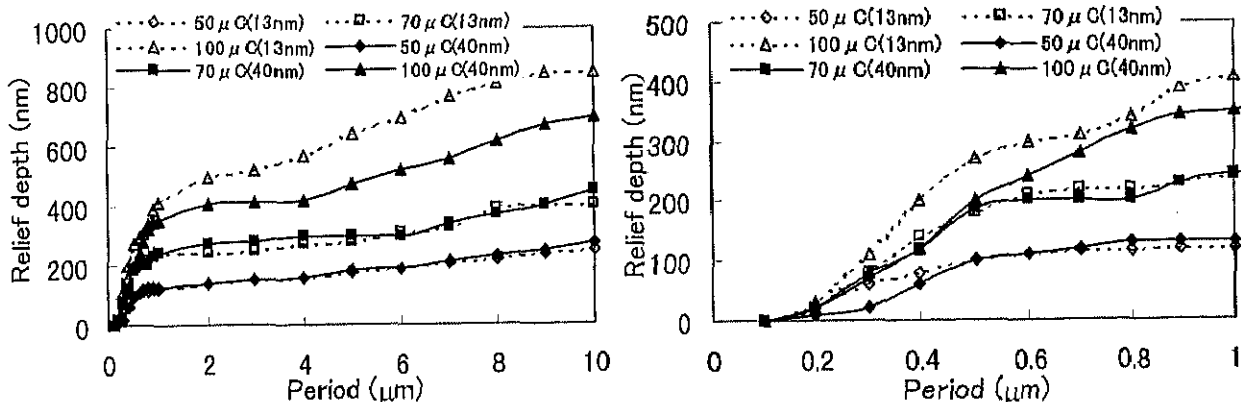


図 5.2.11 (a)グレーティング深さと周期の関係 (b)サブミクロン領域

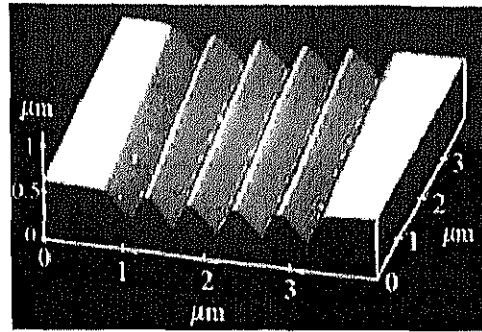


図 5.2.12 周期 0.5 μm の AFM 像

5.2.3 電気光学グレーティングの作製

電子ビームにより作製したグレーティングをポーリングして非線形性を持たせ、EO 効果による変調を行った。今回、ブリーチングにより作製したグレーティングを用いた。EOG の作製条件は次の通りである。ドーズ量は $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、グレーティング周期は $10\mu\text{m}$ である。ポーリングは 4.5kV 、 110 度、 10 分で行った。ポーリングにより 1 次回折効率は、約 2% から約 5.8% まで増加した。EO 効果による変調は 1 次回折光を変調することで確認した。測定光学系及び電極構造は TSREOG の場合と同じである。図 5.2.13 は 1 次回折光の変調結果を示したものであり、EO 効果による線形な電圧依存性を確認することができた。

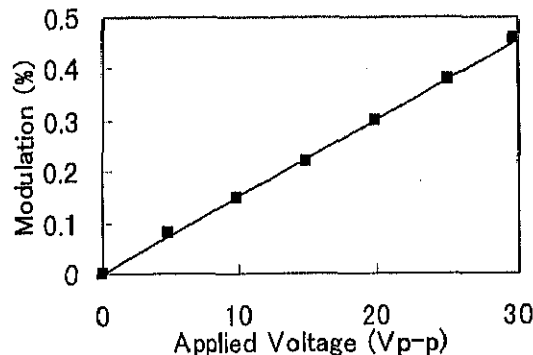


図 5.2.13 EO 効果による変調(1kHz)

5.3 レジストを用いた積層技術

半導体ではレジストを用いた印刷技術により、任意のパターンを作製することができる。この技術のアゾベンゼン高分子薄膜に用いれば、任意のパターンの作製が可能になる。もちろん電子ビームの直接書き込みも可能であるが、現像・リンスがウェット過程であるためオーバーエッチングなどがおこりやすいという欠点がある。これに対しレジストを使えば、これをマスクとしてドライエッチングが可能であり、より微細な加工が行える。また、レジスト自体を層構造の一つとして利用することができる。これは、安定なため電子ビームにより加工できない Poly-Orange Tom には有効であり、非線形性を持った Poly-Orange Tom と加工したレジストを組合せれば、任意のデバイスが作製可能である。ここでは、DR1/PMMA 及び Poly-Orange Tom のレジストとの積層及び加工特性について調べた。レジスト材料は、高感度なポジ型レジストの ZEP520 とネガ型レジストの SAL601 を用いた。

ZEP520 は高解像度のポジ型レジストであり、微細パターンの作製が可能である。そのため、これをマスクとして用いることで、アゾベンゼン高分子薄膜の微細加工が可能になる。そこで、まず ZEP520 が積層可能かを調べた。積層構造:ZEP/(DR1/PMMA 又は Poly-Orange Tom)/基板を作製したところ、

DR1/PMMA はスピコートにより表面が解け粒々が析出したのに対し、Poly-Orange Tom はスピコート可能であった。そこで、ZEP/Poly-Orange Tom/基板、ZEP/基板構造の加工特性を調べた。この時の作製条件は表 5.3.1 に示す通りである。

		ZEP/SUB	ZEP/Poly-Orange Tom/SUB
アゾベンゼン高分子薄膜の作製	スピコート		1600rpm×15s、2000rpm×10s
	ベーキング		80度、1晩(オープン)
ZEP520 作製	スピコート	2000rpm×90s 又は 4000rpm×90s	
	ベーキング	180度、60分	
	現像(ZEP-RD)	23度、5分	
	リンス(ZEP-D)	23度、15秒	
最大深さ(nm)	2000rpm×90s	450	600
	4000rpm×90s	300	520

表 5.3.1 積層構造の作製条件

図 5.3.1 はレリーフ深さとドーズ量の関係を示したものである。グレーティングの周期は $10\mu\text{m}$ である。実験結果から、完全にエッチングされるドーズ量は積層構造によらず一定であり、スピコート条件が $2000\text{rpm}\times 90\text{s}$ では約 $16\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、 $4000\text{rpm}\times 90\text{s}$ では約 $11\mu\text{C}/\text{cm}^2$ でエッチングされることが分かった。

図 5.3.2 に AFM により測定した表面図を示す。(a)は ZEP/基板、(b)は ZEP/Poly-Orange Tom/基板構造を使用したものであり、どちらも綺麗な矩形型にエッチングされていることが分かる。また変わった特性として、基板に ZEP を堆積する場合に比べて、Poly-Orange Tom 上に堆積する場合の方が膜厚が厚くなるということが分かった。このレリーフ深さが深くなる原因としては、次の 2 つが考えられる。

- (1) ZEP 自体が厚く体積される
- (2) Poly-Orange Tom もエッチングされる

そこで、Poly-Orange Tom のみを ZEP520 の現像液・リンス液を用いて処理した。図 5.3.3(a)は Poly-Orange Tom を加工した場合のドーズ量とレリーフ深さの関係を示す。(b)は $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で加工したものを AFM により観測したものである。現像・リンス処理により、Poly-Orange Tom はネガ的な特性を示すとともに表面が荒れてしまった。これは、露光後ベーキングの有無に関係なく観測される。ただし、その特徴はドーズ量が数 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の時おこる現象であり、ZEP を加工する約 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ではほとんど観測されない。このことから、積層構造のレリーフ深さは ZEP 自体が加工されたことによって生じるものであり、積層時に多少膜厚が厚くなる傾向があることが考えられる。ここで、ZEP520 の屈折率を測定した。薄膜は $2000\text{rpm}\times 90\text{s}$ で 2 回スピコートして作製した。m-line 法により測定された屈折率及び膜厚は、約 1.56 及び約 $0.95\mu\text{m}$ であった。つまり、ZEP520 は DR1/PMMA(10wt%)よりわずかに高い屈折率を有することが分かった。

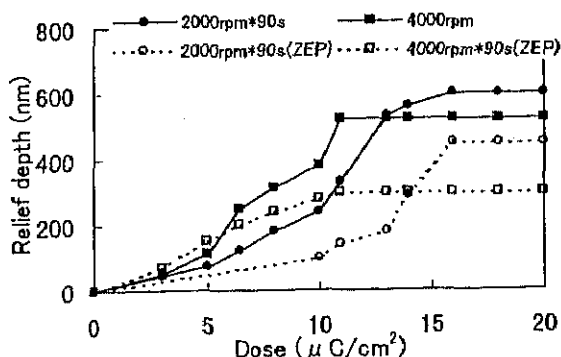


図 5.3.1 レリーフ深さのドーズ量依存

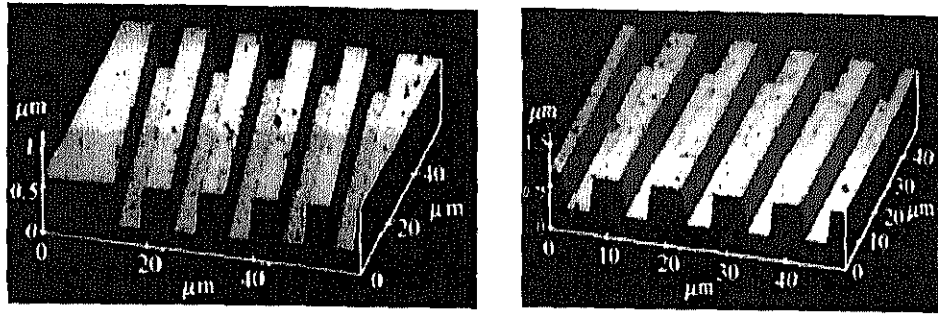


図 5.3.2 AFM による表面図 (a)ZEP/基板 (b)ZEP/Poly-Orange Tom/基板

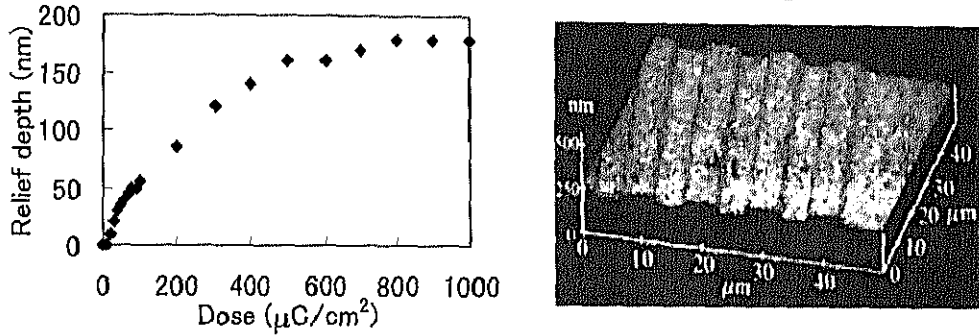


図 5.3.3(a)レリーフ深さとドーズ量の関係 (b)表面図(100μC/cm²)

次に、高感度なネガ型レジストである SAL601SR7 を用いた加工特性を調べた。まず、SAL601 が積層可能かを調べた。積層構造として、SAL/(DR1/PMMA)/基板、SAL/Poly-Orange Tom/基板構造を作製したところ、DR1/PMMA では膜が解けてしまったのに対し、Poly-Orange Tom は積層可能であった。次に、SAL/Poly-Orange Tom/基板、SAL/基板構造の加工特性を調べた。作製条件を表 5.3.2 に示す。

		SAL/SUB	SAL/Poly-orange Tom/SUB
アゾベンゼン高分子薄膜の作製	スピコート		1600rpm×15s, 2000rpm×10s
	ベーキング		80度、1晩(オープン)
SAL507SR7 作製	スピコート	600rpm×90s, 3000rpm×60s	
	プリバーク	80度、30分(オープン)	
	現像	室温、6分	
	リンス	室温、15秒	

表 5.3.2 積層構造の作製条件

ネガ型の SAL では、露光後熱現像することで重合がおこり、レリーフ構造が形成される。このレリーフ深さは重合する温度に関係があり、重合温度が高いほどレリーフ深さは深くなる。ここでは、周期 10μm のグレーティングを作製して、加工特性を調べた。図 5.3.4(a)は SAL/基板構造のドーズ量とレリーフ深さとの関係を示したものであり、それぞれ 110,115,120 度で 10 分間重合を行ったものを使用した。110 度から 120 度に重合温度を上げることでより小さいドーズ量でレリーフ構造を作製できることが分かる。約 9 割のレリーフ深さを得るために必要なドーズ量は、重合条件が 110 度 10 分で約 4μC/cm²、120 度 10 分で約 3μC/cm² であった。図 5.3.4(b)は SAL/Poly-Orange Tom/基板構造のドーズ量とレリーフ深さの関係を示したものであり、120 度で 10 分間重合を行ったものを使用した。この場合、SAL/基板構造の加工時のような深いレリーフ深さは得られなかった。これは、Poly-Orange Tom の誘電率が関係していると考えられる。

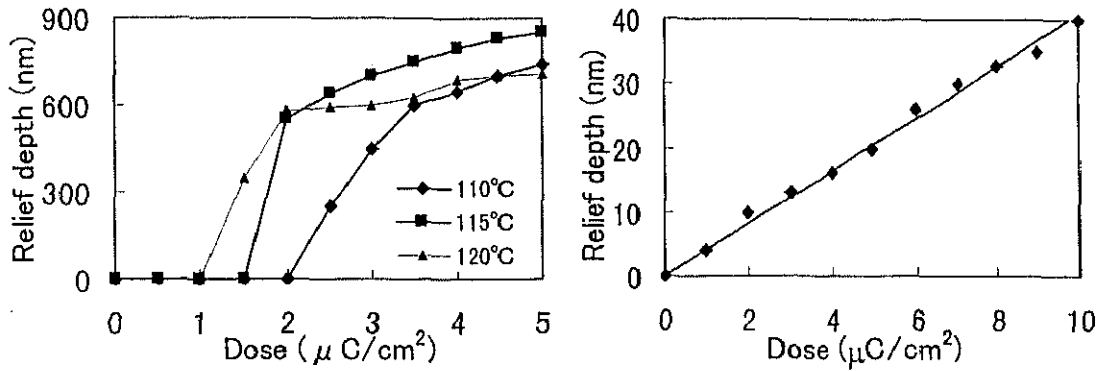


図 5.3.4 ドーズ量とレリーフ深さの関係 (a)SAL/基板構造 (b)SAL/Poly-Orange Tom/基板構造

5.4 アゾベンゼン高分子薄膜へのアクティブ光学素子の作製

アゾベンゼン高分子薄膜を電子ビームにより加工することで、レリーフ型グレーティングを作製できる。ただし、グレーティングは周期によって決まるある特性の回折光しか出せないが、CGH を使えば任意のパターンの出力を作製することができる。また、ポーリングにより非線形を持たせることにより、電圧によって屈折率を変えることができ、アクティブな回折光学素子を作ることができる。今回、 $N \times N$ の任意のスポットを出すことができる DMG[7]の作製を行った。

5.4.1 ダマングレーティングの回折理論

DMG は、Dammann によって提案された 2次元スポットを作製するためのバイナリ回折グレーティングである。2次元の DMG 構造は、1次元の DMG の重ね合わせで作ることができる。ここで、DMG の回折理論について述べる[8]。

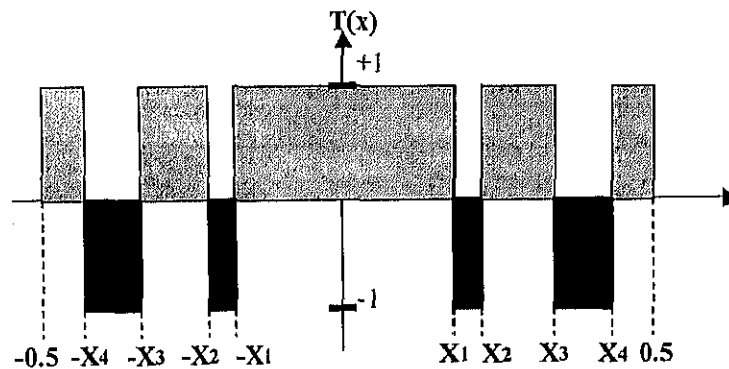


図 5.4.1 1次元の DMG

1次元の DMG 構造を図 5.4.1 に示す。ここで、グレーティングの周期 P を $P=1$ とし、周期構造は原点に対して対称である。透過関数は、位相差 $0, \pi$ に相当する 2つの値 $1, -1$ を持つ。DMG は N 個の転移点を持ち、 $2N+1$ 次の回折が生じる。 $0 \leq x \leq 0.5$ におけるグレーティングの透過関数は、

$$T(x) = \sum_{n=0}^N (-1)^n \text{rect} \left(\frac{x - (x_{n+1} + x_n)/2}{x_{n+1} - x_n} \right) \quad (5.4.1)$$

となる。ここで、

$$\text{rect}(x) = \begin{cases} 1 & |x| < 0.5 \\ 0 & |x| \geq 0.5 \end{cases} \quad (5.4.2)$$

であり、 $X_0=0$ と定義する。フーリエ変換によって回折次数の振幅は、

$$t_0 = 2 \sum_{n=0}^N (-1)^n (x_{n+1} - x_n) \quad (5.4.3)$$

$$t_m = \frac{1}{\pi m} \sum_{n=0}^N (-1)^n [\sin(2\pi m x_{n+1}) - \sin(2\pi m x_n)] \quad (5.4.4)$$

で表される。ゆえに効率 η は、

$$\eta = |t_0|^2 + 2 \sum_{m=1}^N |t_m|^2 \quad (5.4.5)$$

となる。ここですべての回折次数の効率を等しくするために、

$$|t_m|^2 = I_{spot} \quad (5.4.6)$$

となるようにする。ここで、この式は±の符号をとることができ、 $2N$ 個の記号の組み合わせが可能であり、 $2N-1$ の特別解が存在する。DMG 作製のための特別解は、効率や最小形状サイズの点で異なる。この最小形状サイズは、隣接する転移点間の最小距離として定義される。

$$\delta = \min_{0 \leq n \leq N} |x_{n+1} - x_n| \quad (5.4.7)$$

ここで、隣接周期間の境界は、 $X_0=0, X_{N+1}=0.5$ にすることで考慮されている。ここで、表 5.4.1 に各次数に対する転移点、効率及び転移点間の最小距離を示す。

ここまで位相が $0, \pi$ の DMG について述べてきたが、この位相を電氣的に変化させることで変調を行うことができる。

次数(N)	転移点	効率(%)	δ
1	0.368	66.4	0.130
2	0.019, 0.368	77.4	0.019
3	0.105, 0.155, 0.377	65.5	0.051
4	0.100, 0.159, 0.369, 0.492	66.3	0.008

表 5.4.1 各回折次数における転移点

5.4.2 ダマングレーティングの作製及び変調

図 5.4.2 は今回作製した DMG の設計図であり、 5×5 の出力スポットを形成する。最小線幅は $3.8 \mu\text{m}$ であり、比較的容易に作製可能である。作製材料として、膜厚約 $1 \mu\text{m}$ の DR1/PMMA(10wt%)を用いた。図 5.4.3(a)、(b)は作製した DMG の微分干渉顕微鏡像である。電子ビームの使用条件は、加速電圧 20 kV 、電流値 $10 \times 10^{-10} (\text{A})$ で、倍率 200 倍である。作製条件は次の通りである。ドーズ量が $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、現像及びリンス時間はそれぞれ 5 秒及び 10 秒である。全体のサイズは、 $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ である。また、正確なレリーフ深さを測定するために、AFM によって表面を観察した。図 5.4.4 は AFM による表面図である。測定されたレリーフ深さは約 $1 \mu\text{m}$ であった。ここで、微分干渉顕微鏡像と AFM 像はパターンが反転しているが、これは微分干渉顕微鏡の測定方法による。

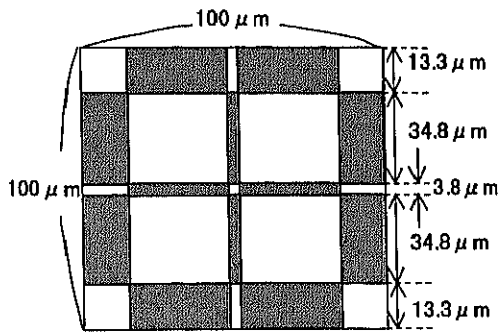


図 5.4.2 スポット数 5×5 の DMG

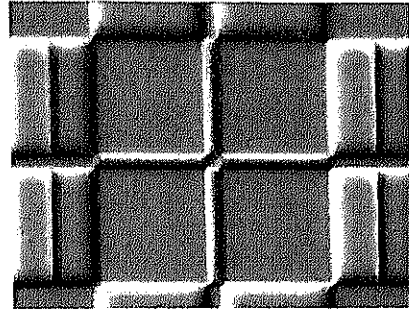


図 5.4.3(a) 微分干渉顕微鏡像(1周期)

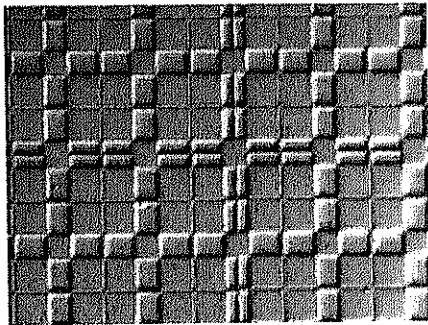


図 5.4.3(b) 微分干渉顕微鏡像

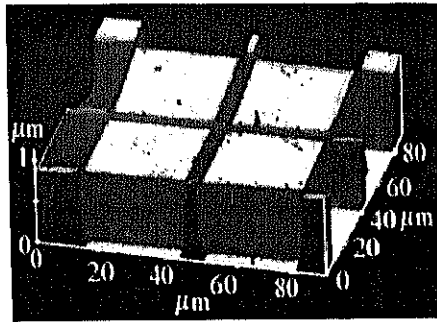


図 5.4.4 AFM像(1周期)

次に、DMG の光学特性を調べた。図 5.4.5 は DMG による多重スポットを観測するための光学系である。作製した DMG に He-Ne レーザーを入射し、50cm 後方で撮影したスポットパターンを図 5.4.6(a)、(b)に示す。図のように 5×5 のスポットが作製できた。スポット間隔は 3mm である。この図では高次の回折光も見えるが、これは 0、 π の矩形開口を用いた DMG では避けることができない項である。図 5.4.7 は回折効率を示したものである。今回作製した試料では、各スポット強度は約 1% であり、0 次回折効率は約 50% と大きい。これは膜厚約 1 μ m の試料に作製しているため、レリーフ深さが半波調の約 0.6 μ m より深く彫られているために生じていると考えられる。これは、レリーフ深さを最適化することで理想的なスポット強度が得られる。

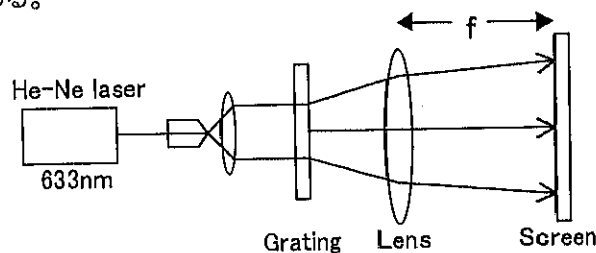


図 5.4.5 DMG による多重スポット

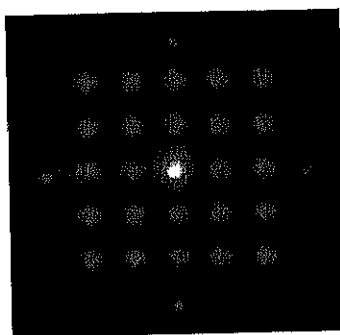
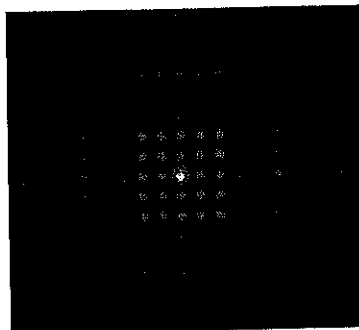


図 5.4.6(a) 5×5 スポット



(b) 回折パターン

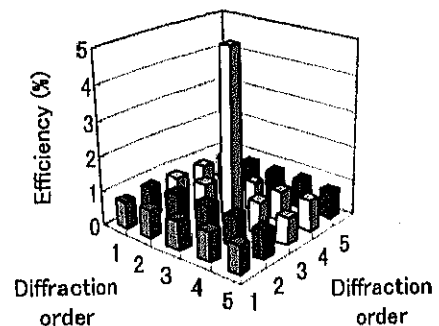


図 5.4.7 出力強度分布

次に、DMG の変調を行った。作製した DMG をポーリングすることで非線形性を持たせた。ポーリング条件は次の通りである。ポーリング電圧、時間、温度はそれぞれ 3.86 kV、10 分、110℃である。EO 効果による変調を確認するために、回折光の変調を実施した。DMG の電圧は ITO 電極を圧着することで上下に印加した。変調測定光学系は TSREOG の場合と同じである。図 5.4.8(a)は出力光の強度分布を示す。ITO 電極をつけた構造でも約 1%で回折が得られており、また各点の大きさはほぼ一致している。図 5.4.8(b)は出力強度の変調結果を示す。印加電圧は $V_{p-p}=30V$ 、1kHz であり、変調効率率は 1%前後であった。強度分布に対して印加電圧は一定ではなく、ばらつきがある。これは、電極を圧着した構造のため ITO 電極間距離の違いによる印加電圧の差が影響していると考えられる。

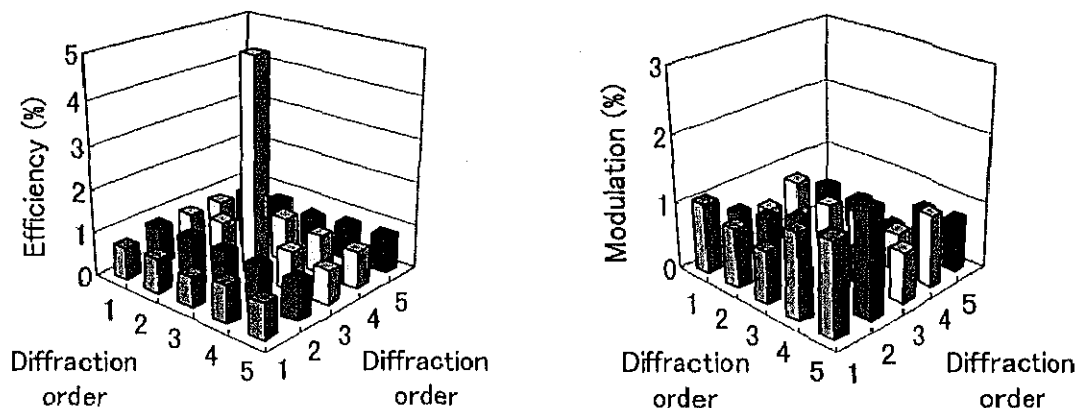


図 5.4.8(a) DMG の出力強度分布(50cm 後方) (b)出力強度の変調結果($V_{p-p}=30V$ 、1kHz)

5.5 まとめ

第 5 章では、電子ビームを用いたアゾベンゼン高分子薄膜の加工法及び EO デバイスへの応用について述べた。

DR1/PMMA、Poly-Orange Tom を用いたブリーチング及びエッチング特性の実験により、PMMA をホストポリマーとする DR1/PMMA はブリーチング及びエッチング可能であるが、Poly-Orange Tom はブリーチング可能であるがエッチングが不可能であることが確認できた。このことから、Poly-Orange Tom は電子ビーム描画法によるレリーフ構造の加工が行えないことが分かった。エッチングするためには、RIE 法などを用いなければならないが、装置が高価でかつ構造が複雑である。このことから、第 4 章で述べたレーザー光による表面変調法は Poly-Orange Tom の加工技術として有効であることが分かった。これに対し、DR1/PMMA は電子ビーム描画法による加工法が利用できることが確認できた。しかし、本研究ではウェットエッチングを用いているため、サブミクロン領域においてオーバーエッチング現象がおこってしまう。本研究での最小加工限界は約 $0.2\mu m$ であった。また、大きなドーズ量の電子ビーム照射によりブリーチングとともにレリーフ構造が直接加工できることが確認でき、さらに T_g 以上でベーキングすることでレリーフ深さが増強され、熱現像も行えることが確認できた。また、ポーリングしたグレーティングにおいて EO 効果による変調を確認することができ、電子ビーム描画法により EO デバイスが作製可能であることが確認できた。

アゾベンゼン高分子薄膜を用いたデバイス作製の利点である加工容易性に注目し、電場配向ポリマーと電子ビームレジストを用いた積層構造の検討を行った。アゾベンゼン高分子薄膜として DR1/PMMA、Poly-Orange Tom を用い、電子ビームレジストとして ZEP520(ポジ型)、SAL601(ネガ型)を用いて、レジスト/アゾベンゼン高分子薄膜/基板構造の作製を試みた。この結果、DR1/PMMA はレジストにより溶解

されてしまうのに対し、Poly-Orange Tom は溶解されず積層構造が可能であることが確認できた。また、レジスト/Poly-Orange Tom/基板構造を用いて電子ビーム描画を行ったところ、どちらのレジストも加工可能であることが確認できた。さらに、Poly-Orange Tom/レジスト/基板構造の作製も可能であることから、Poly-Orange Tom とレジストを用いることで多層構造が作製可能であることが確認できた。

さらに、アゾベンゼン高分子薄膜を用いたアクティブな回折光学素子の作製を行った。本実験では、DR1/PMMA に構造が簡単な DMG の記録を行い、EO 効果による 1 次回折光の変調を確認した。しかし、アクティブな回折光学素子として使うには変調量が小さかった。これは EO 定数の小さい DR1/PMMA を使ったためであり、電子ビームにより加工可能な側鎖型のアゾベンゼン高分子薄膜を用いることができれば、変調量は向上可能であると考えられる。さらに、第 3 章で述べた吸収効果を利用すればさらに向上可能である。また、CGH 又はキノフォームを利用して任意のパターンを書込めば、任意のアクティブな回折光学素子もしくは画像変調が可能であると考えられる。また、導波路構造を利用すれば、相互作用長が大きくなりさらに融通性が高まると考えられる。例えば、導波路上に 1 次元の DMG を作製すれば、等間隔に同じ強度を持った回折光を生じさせることができ、かつ十分大きな変調を得ることが可能となる。

最後に、高速なアクティブな回折光学素子は光インターコネクションや光情報処理の分野でさらに重要になってくると考えられる。

第 5 章 参考文献

- [1] Y. Maruo, S. Sasaki and T. Tamamura, "Channel optical waveguide fabrication based on electron beam irradiation of polyimide" *Appl. Opt.* **34**, 1047-1052 (1995).
- [2] 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**, 1541-1543 (1997).
- [3] 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**, 3028-3030 (1998).
- [4] H. Nakayama, H. Fujimura, C. Egami, O. Sugihara, R. Matsushima and N. Okamoto, "Fabrication technique of a nonlinear optical structure using optical polymeric films by direct electron-beam irradiation", *Appl. Opt.* **37**, 1213-1219 (1998).
- [5] A. W. Lohmann and D. P. Paris, "Binary fraunhofer holograms generated by computer", *Appl. Opt.* **6**, 1739-1748 (1967).
- [6] L. B. Lesen, P. M. Hirsch and J. A. Jordan, *IBM J. Res. Develop.* **13**, 150 (1969).
- [7] H. Dammann and E. Klotz, "Coherent optical generation and inspection of two-dimensional periodic structures", *Optica Acta*, **24**, 505-515 (1977).
- [8] U. Krachhardt and N. Streibl, "Design of Dammann-Gratings for array generation", *Opt. Commun.* **74**, 31-36 (1989).