

氏名	さい びん 蔡 斌
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 材料化学専攻
学位論文題目	フォトブリーチングによる有機イオン性結晶デバイスの作製に関する研究
指導教官	東北大学教授 戒能 俊邦
論文審査委員	主査 東北大学教授 戒能 俊邦 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 宮下 徳治

## 論文内容要旨

### 第一章 緒言

通信や情報処理のシステムは近年目覚しく発展しており、社会における情報の流れを大きく変えつつある。従来、この分野の発展を支えてきたのは電子制御技術であるが、最近、光エレクトロニクスが注目を浴びている。非線形光学(NLO)結晶は、第 2 高調波発生(SHG)と呼ばれる波長変換や、第三高調波発生(THG)に代表されるような全光型屈折率変化、電気光学(EO)効果と呼ばれる電場による位相変化があり、将来の超高速大容量光ネットワーク構築において、スイッチングや波長変換可能なデバイス材料として必要であると見られている。NLO 結晶の光学特性を効率よく引き出すために光導波路は欠かせないキー構造である。現在、光導波路の標準作製技術としてはフォトリソグラフィと反応性イオンエッチングであるが、フォトブリーチングを用いる方法はそれと比べ低コスト、且つ簡単なプロセスという利点がある。そこで本研究では有機イオン性結晶 DAST を対象としフォトブリーチング技術を利用した結晶のデバイス化に関する基盤技術を検討した。

### 第二章 DAST 結晶の特性および育成

DAST 結晶は無機結晶( $\text{LiNbO}_3$ )を 1 桁近く上回る電気光学定数を有し、非線形感受率は凡そ 30 倍大きいことが報告され注目を浴びている。DAST 結晶のデバイス化に関し、いかに高品質の結晶を育成するかが重要である。一般的に DAST 結晶は徐冷法を用い、DAST のメタノール溶液から成長させる。より良い品質の結晶をえるため metastable ゾーン(結晶の溶解曲線と結晶析出曲線の間の領域)の中で結晶を成長させなければならない。本研究ではこの metastable ゾーンに従って精密に温度をコントロールし、高い品質を有する結晶の育成が出来た。また結晶をデバイス化するため結晶の薄膜化がボトルネックになっている。そこで本研究では親水基板を用い、結晶の成長癖を生かしながら、基板と結晶の相互作用をうまく利用し、独自の薄膜成長方法で、厚さ 1~4  $\mu\text{m}$  を有する結晶薄膜の成長に成功した。X 線の回折の分析により、作製した結晶薄膜の向きは 001 面であることを確認した。

### 第三章 DAST 結晶の屈折率測定および制御

フォトリソによる光導波路の作製は、反応性イオンエッチング(RIE)より簡便且つ低コストである。しかし、この方法を利用できる材料は限られている。本研究ではまず DAST 結晶がフォトリソできるかとかを確かめた。532nm レーザーをバルク結晶に照射させ、プリズムカプラーにより a、b、c 三つの軸方向の屈折率を評価した。光の照射によって a、b 軸方向は屈折率が減少した。一方 c 軸方向では僅かな増大を観察した。結晶の UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、DAST 結晶のフォトリソでは二つの過程があると判明した。初期の段階では吸収スペクトル上に等吸収点があり、これは DAST 分子の C=C 結合の trans-cis 異性化が起こっていることを示している。引き続き等吸収点が無くなり、DAST 分子は光の照射により分解したことを示している。フォトリソにより DAST 結晶導波路を作製するにあたり、屈折率変調の大きさだけではなく変調の深さも必要となる。そこで本研究では 2 光束干渉露光法を用い、結晶の屈折率グレーティングを作製し、その回折効率から屈折率変調深さを求めた。AFM によりグレーティングの表面観察を行ったところ、深さ約 10nm~20nm の表面レリーフグレーティングも同時に生じた事が分かったが、その深さは浅いため屈折率変調深さを計算するときに無視できる。計算によると屈折率変調の深さは凡そ 6 $\mu$ m まで可能であり、光導波路の作製には十分であると判断した。

### 第四章 マルチモード結晶光導波路の作製

マルチモード結晶光導波路を作製する前にバルク結晶の薄膜化を行った。DAST 結晶をガラス基板に貼り付けてその両側にスペーサーを固定する。カッターをスペーサーに沿って動かし、厚さ 40~70 $\mu$ m の結晶薄膜を作製した。そこれを用いて幅 40 $\mu$ m サイズのマルチモード導波路マスクを介して Xe ランプにより露光することで、マルチモードの DAST 結晶導波路が作製できた。続いて接合型マルチモード DAST 結晶導波路の作製を試みた。DAST 結晶は高い屈折率を持っており、この導波路と接合するポリマーは、パッシブ導波路として低光損失、高い安定性、高屈折率かつフォトリソ可能などの条件を満たさなければならない。本研究ではこれらの条件を満たすポリマーとしてフッ素含有アリルエーテル系ポリマー(HF)を選び、さらに色素 DR-1 をドーピングすることにより屈折率を調整し、パッシブ導波路材料とした。接合光導波路の作製にあたり問題となるのは、接合する二つ光導波路コアの高さを合わせることである。高さが一致していない場合接合のミスマッチングが生じ、光伝搬損失が高くなってしまう。そこで本研究ではリフトオフ方法を用い、結晶表面の高さとポリマー表面の高さをうまく合わせることが出来た。引き続きマルチモード用フォトマスクを介してフォトリソを行い、DAST 結晶とポリマーに同時に光導波路パターンを形成した。接合光導波路の光伝搬損失を評価するために楔型の薄膜結晶を用いた。これにより異なる光路長の光導波路が得られ、接合導波路の光伝搬損失が評価出来た。またパッシブポリマー光導波路の損失、DAST 結晶光導波路の損失、接合損失をそれぞれ求めるため、ポリマーだけの光導波路を作製した。ポリマー光導波路の伝搬損失は標準的なカットバック法によって測定した。ポリマー導波路の光損失から逆算することによって、DAST 結晶光導波路の損失と接合損失それぞれを見積もることができた。

### 第五章 接合型シングルモード DAST 光導波路の BPM シミュレーションおよび作製

DAST 結晶は高い屈折率かつ異方性を持っているため、結晶のシングルモード光導波路を作製するあたりに綿密な計算、設計をしなければならない。フォトブリーチングに起因する DAST 結晶の屈折率差と、HF-DR1 ポリマーの屈折率差はそれぞれ異なるため、シングルモード光導波路のコア部分のサイズが異なるので、それぞれの値を算出した。また二つの光導波路の接合部分の光損失を減少させるため、結晶導波路とポリマー導波路の間にテーパー型導波路を導入した。また、BPM のシミュレーションにより接合光導波路の光伝搬損失をもたらす原因を解明し、その解決方法も明らかにした。シミュレーションの結果を踏まえてシングルモード結晶接合光導波路の作製を行った。今回パッシブ材料としては側鎖に色素 DR1 を 100 モル%結合したフッ素含有のアリルエーテル系ポリマー(6FBA-DR1)を選択した。導波路の作製プロセスとして、まず薄い結晶薄膜を選んで RIE により結晶をさらに薄く、平坦化する。続いて結晶上に 6FBA-DR1 ポリマーをスピコートし、酸素プラズマによるエッチバックによって結晶表面を露出させる。設計したマスクを介して露光を行い、ポリマーと結晶に同時にパターンを形成する。最後にオーバークラッド層をスピコートして導波路を作製した。作製した導波路の光導波状況を確かめた。作製した接合導波路の光伝搬特性をビームスキャンアナライザーにより評価した。

伝搬する光のモードを詳しく測定すると、x 方向へはおよそ六つ、y 方向へはおよそ二つのモードが含まれていることが分かった。BPM により基板とクラッド層の屈折率からモード数を計算すると、x 方向では六つのモードがあることから、実際の測定結果は一致しており、レーザー光が導波路中を伝搬していることが分かった。一方 y 方向には 2 つモードが現れたことから、逆算により、Xe ランプでフォトブリーチされた結晶の屈折率値は 2.12~2.01 であることが分かった。このことからシングルモードの DAST 導波路を作製が可能であるが判明した。これまで作製した光導波路のサイズを保つままで、Xe ランプ照射強度を弱くするか、あるいは結晶の上部をプレーブリーチングすることで屈折率 2.1 程度のクラッド層が作製できるから、シングルモードの DAST 結晶導波路の作製ができると考えられる。

## 第六章 DAST 結晶を用いたフォトニック結晶の作製

フォトニック結晶は屈折率の異なる誘電体を用いた人工的な多次元周期構造であり、近年大きな関心が集まっている。本研究では DAST 結晶の屈折率およびそのフォトブリーチング特性から、新たなフォトニック結晶の作製法を提案した。2 光束干渉露光により 1 次元のフォトニック結晶の作製に見通しを得た。

## 第七章 総括

本研究では、DAST の結晶の成長癖を利用した新たな結晶成長方法を開発し、高品質な結晶薄膜の育成に成功した。レーザービーム或いは紫外線の照射により、結晶をフォトブリーチし、結晶の屈折率を制御することが出来た。リフトオフ手法によってマルチモード結晶接合光導波路の作製に成功し、楔型結晶を用いて DAST 光導波路の光路長を変化させ、光伝搬損失を測定した。BPM によりシングルモード結晶接合光導波路構造のシミュレーションを行い、また実際作製した接合導波路の光伝搬特性を解析することで、シングルモード結晶導波路の作製条件を見出した。またフォトブリーチング技術中を展開し、2 光束干渉露光により 1 次元のフォトニック結晶に見通しを得た。

# 論文審査結果の要旨

有機イオン性結晶 DAST は無機材料を数倍〜1桁上回る優れた非線形光学特性を有しており、情報技術の展開に大きな役割を示す光学材料として期待されている。特に本結晶を簡便な手法で光導波路化、デバイス化する事が可能であれば、超高速・大容量光システムの汎用化の可能性が広がる。本論文は簡便な屈折率変調技術として知られているフォトブリーチング技術を活用した有機イオン性結晶のデバイス化の可能性を明らかにし、光導波路作製などに関する基盤技術を検討したものである。

論文は全7章で構成されている。

第1章は緒言であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、DAST結晶の特性および育成について述べている。メタステーブルゾーンに従って精密に温度をコントロールし、高い品質を有する結晶の育成に成功している。また結晶の成長癖を生かしながら、基板と結晶の相互作用をうまく利用した独自の薄膜成長方法で、厚さ1〜4 $\mu\text{m}$ を有する結晶薄膜の成長に成功している。

第3章では、フォトブリーチングによるDAST結晶の屈折率の制御について述べている。532nmレーザーをバルク結晶に照射させ、UV-vis吸収スペクトルを測定したところ、DAST結晶のフォトブリーチングには二つの過程があることが判明した。また2光束干渉露光法を用いて結晶の屈折率グレーティングを作製し、その回折効率から屈折率変調深さを求めたところ凡そ6 $\mu\text{m}$ まで変調されており、光導波路の作製には十分であると判断した。

第4章では、マルチモード結晶光導波路の作製について述べている。バルク結晶を〜40 $\mu\text{m}$ まで薄膜化し、マスク露光により結晶光導波路を作製した。DASTの損失の大きさに鑑み、接合型DAST結晶光導波路の作製が必須である事を示し、フッ素含有ポリアリルエーテルにアゾベンゼン色素を加えたポリマーとの接合構造化を行ない、リフトオフ法の併用により、マルチモード接合型DAST結晶光導波路の作製に成功した。

第5章では、接合型シングルモード光導波路のビーム伝搬法(BPM)による設計シミュレーションおよびその結果に基づく光導波路作製について述べている。BPMにより光伝搬損失をもたらす原因を解明し、適切な接合型光導波路構造を設計し、シングルモード結晶接合光導波路の作製を行った。光伝搬特性を評価し、DAST結晶光導波路のモード分布を解明することによって、シングルモードDAST結晶接合型光導波路の作製条件を見出した。

第6章では、DAST結晶を用いたフォトニック結晶の作製について述べている。2光束干渉露光により1次元のフォトニック結晶の作製に見通しを得ている。

第7章は総括であり、各章の成果をまとめている。

以上要するに本論文は、有機イオン性結晶のデバイス化に関する新たな知見を与えたものであり、材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。