

氏名 丸尾 容子  
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2項  
最終学歴 昭和61年3月  
東北大学大学院理学研究科化学第一学専攻博士課程前期課程修了  
学位論文題目 電子線直接描画によるフッ素化ポリイミド光導波路化の研究  
論文審査委員 主査 東北大学教授 戒能 俊邦 東北大学教授 宮下 徳治  
東北大学教授 正田 晋一郎

## 論文内容要旨

情報通信においては、電気通信用部品、近年はそれに光通信用の部品も加わり、様々な材料を用いて、様々な部品が開発されてきている。それらの部品のサイズは年々小さくなる傾向にあり、またそれらの部品を構成する材料の分析や改質においてもミクロンからナノオーダーの分析や改質が求められている。そのような材料の分析や改質にX線や電子線は有効な手段として用いられることが多い。

また、高度情報社会の到来に伴い、近年光ファイバー網の拡充にみられるように通信網は電気通信から光通信へ変わりつつあり、様々な研究機関で光通信の研究が活発に行われている。光導波路は光通信部品の中でも主要な部品であり、その作製には無機系で透明性に優れている石英、LiNbO<sub>3</sub>などの材料が用いられているが、プラスチックで作製できれば比較的低温で、スピンコートなどの簡単な方法で作製できることからその応用範囲は広がると期待される。プラスチック材料ではPMMA、ポリスチレン、ポリイミド等が光導波路材料として研究されており、重水素化・フッ素化PMMAを用いて1.3  $\mu\text{m}$ で0.1dB/cmが実現されている。しかし多くのプラスチック材料は耐熱性が低く、ポリイミドがその優れた耐熱性や機械的強度などから光部品用プラスチックとして注目されているが、カプトンなど一般に知られて多用されているポリイミドは、光の透過性が劣るなど光部品への適用は難しい面がある。筆者の所属するNTT研究所ではこの欠点を克服したフッ素化ポリイミドを開発して、光部品への適用の研究開発を進めている。

本論文は、光通信光学材料として耐熱性高分子材料であり、上述したような特性を持つフッ素化ポリイミドを用いた新たな光導波路作製法としての電子線直接描画法の提案と実証、及び電子線とフッ素化ポリイミドの相互作用の検討を目的として行った研究の成果についてまとめたものである。

第二章では、電子線直接描画法による光導波路化の提案を行った。

ポリイミド光導波路を作製するにあたり、これまで反応性イオンエッチング (RIE) が用いられてきた。RIEは加工技術として汎用性がありポリイミド以外にもポリカーボネート、PMMA等の光導波路作製にも用いられている。しかしこの方法は作製工程の多さ、加工ひずみ、回り込みエッチング等の問題が存在する。RIE以外の方法としては、例えばECR加工や選択的ポリマリゼーションなどが研究されており、ポリイミドへの適応も検討されているが加工性や精度などの問題があり10  $\mu\text{m}$ ほどの精度を要求するシングルモード光導波路作製には向いていない。

一方筆者らは、半導体基板上に絶縁物CaF<sub>2</sub>を成長、分析した研究を通じて、真空中においては、熱や電子線などにより簡単にフッ素の脱離が起こることを見いだしていた。

このような背景のもと、フッ素化ポリイミドを含む透明性ポリマーに電子線を照射して、屈折率変化量を測定し、以下のことが明らかになった。

(2-1)フッ素化ポリイミドへの電子線の照射により屈折率が変化することが明らかになった。

(2-2)ポリイミド以外の透明ポリマーであるエポキシ樹脂やアクリレート系UV接着剤に電子線を照射したとこ

ろ、フィルムの破断・炭化・変形などが生じ、フィルムの原形を留めなかった。これはポリマーの耐熱性の違いによるものと推察された。

(2-3)フッ素化ポリイミドへの電子線照射雰囲気の違いを検討した結果、空気中での照射により酸素の増加・フィルムの劣化・フィルムの黄変が生じることが明らかになった。

(2-4)真空中での電子線照射では顕著にフッ素の減少が生じることが明らかになった。

以上の知見を合わせ、真空中でフッ素化ポリイミドに電子線を照射して屈折率を制御することにより光導波路を作製する電子線直接描画法の提案を行った。電子線直接描画法は従来の機械的な光導波路作製方法に比べて、初期投資を別とすれば、経済的で簡便な方法であることが特徴として挙げられる。

第三章では実際に光導波路の作製を行った。

はじめに照射電子線のエネルギーによって屈折率深さがどの様に影響を受けるのかを検討した。その結果と、第二章の予備検討の結果を合わせ、以下のことが明らかになった。

(a) 照射電子線エネルギーの選択により屈折率変化深さの制御が可能である。エネルギーを高くすればするほど変化深さは増大する。

(b) 電子線ドーズ量の選択により屈折率変化量の制御が可能である。屈折率変化量は6FDA/TFDB ポリイミド及び6FDA/TFDB-PMDA/TFDB 共重合ポリイミドにおいてTE・TM偏光共に等しい。

これら知見を考え合わせ、電子線エネルギー、ドーズ量、及びポリイミド材料の選択により第二章で提案した電子線直接描画法によりフッ素化ポリイミド光導波路の作製が可能であると判断した。そこでリソグラフィ装置を用いて、電子線直接描画法によりフッ素化ポリイミドのチャンネル型及び埋め込み型光導波路を作製し、光学特性を測定した。

チャンネル型光導波路はSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1種類のフッ素化ポリイミド(6FDA/TFDB)のみを用いて作製した。光導波路のコア・クラッドの屈折率差は、電子線ドーズ量1,500 μC/cm<sup>2</sup>の時、TE・TM偏光共に0.3%であった。また波長1.3 μmでの光導波損失は、接続損失を含んだ値で、TE偏光:0.6-0.8dB/cm、TM偏光:0.8-1.0 dB/cmであった。

埋め込み型光導波路は2種類のフッ素化ポリイミド(6FDA/TFDB及び6FDA/TFDB-PMDA/TFDB 共重合ポリイミド)を用いて作製した。光導波路のコア・クラッドの屈折率差は電子線ドーズ量1,500 μC/cm<sup>2</sup>の時、TE・TM偏光共に0.3%であった。またカットバック法で測定した波長1.3 μmでの光導波損失はTE偏光:0.30dB/cm、TM偏光:0.33dB/cmであった。

埋め込み型導波路の導波損失は従来ポリイミド光導波路作製に用いられてきたRIE加工で作製した光導波路の損失(0.3dB/cm)と遜色なかった。さらにTE・TM偏光で等しい屈折率差を実現出来たため、RIE加工での欠点であるTE・TM偏光での不均一な損失を克服できた。

第四章では、電子線照射によるポリイミドの化学状態及び屈折率変化について検討を行った。

6種類のフッ素化ポリイミド及びフッ素化されていないポリイミドを対象に電子線照射前後の屈折率変化量及び膜厚変化量の測定を行った。また、フッ素化ポリイミドの電子線照射による化学状態および構造の変化を、SIMS分析、XPS分析、膜厚変化量測定、屈折率測定により検討した。その結果、屈折率変化の原因はフッ素の脱離とフッ素脱離後に起こる分子鎖の回転、および架橋による密度変化の両方と考えられた。

さらに、電子線照射によってフッ素化ポリイミド中で引き起こされるフッ素の脱離とイミド環の開環の化学反応機構について考察を行い、化学反応式を提案した。

第五章では、X線照射によるポリイミドの化学状態及び屈折率変化について検討を行った。

放射光照射によってもフッ素化ポリイミドの屈折率を変化させることが明らかになった。屈折率変化の原因はXPS分析と膜厚変化量測定の結果、電子線照射時と同様、フッ素の選択的脱離による分極率変化と、膜厚変化から予想される密度変化と推定された。膜厚方向の平均の屈折率変化量は、電子線照射では数時間かかる工程が数分で実現出来ることが明らかになった。但し放射光照射による屈折率変化では、屈折率が膜厚方向

で均一ではなく、放射光のエネルギーを選択することで、従来方法に比べて簡便に傾斜屈折率を持つフィルムを作製できる可能性が示唆された。

また電子線照射とX線照射の相違を検討した結果、フッ素の選択脱離には、電子線照射によってポリイミド中に多量に発生している運動エネルギーの比較的小さい2次電子と、X線照射によってポリイミド中に発生している運動エネルギーの比較的小さい光電子が原因になっている可能性が示唆された。

第六章では、各章で得られた結論を総括し、本論文の結論を述べた。

本研究で開発した電子線直接描画法は、他の加工法に比べ工程が少なく、パターン自由度が大きい。また有害なガスを使用しないため環境への負荷も少ない。現在ポリイミド光導波路は光-電気混載実装方式に用いられる半導体レーザダイオードやフォトダイオードなどの光素子とトランジスタなどの電子素子を半導体基板上にモニリシック集積した光-電子集積回路(Opto-electronic integrated circuit: OE-IC)や電気光混載マルチチップモジュール(Opto-electronics multichip module: OE-MCM)上、及び半導体チップ上へ作製されており、将来の光通信システムにおいて有用な光回路への適用が検討されている。電子線直接描画法自体は、現在その適用はあまり行われていないが、その長所を生かせる分野において次第に適用される機会が増えることが期待される。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	丸尾 容子
論文題目	電子線直接描画によるフッ素化ポリイミド光導波路化の研究
論文審査担当者	主査 教授 戒能 俊邦 教授 宮下 徳治 教授 正田 晋一郎
論文審査結果の要旨	
<p>光通信用光素子として、耐熱性、透明性に優れるポリマーであるフッ素化ポリイミドを用いた光導波路が期待されている。従来フッ素化ポリイミド光導波路は、フォトリソグラフィとドライエッチング技術によって作製されていたが、経済化の観点から、より簡便な手法での光導波路作製が望まれている。本論文はフッ素化ポリイミドを用いた新たな光導波路作製法として、電子線直接描画法の提案と実証を行い、あわせて電子線とフッ素化ポリイミドの相互作用を検討したものである。</p> <p>論文は全6章で構成されている。</p> <p>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</p> <p>第2章では、フッ素化ポリイミドに電子線を照射することによって、屈折率が変化することを明らかにした結果について述べている。屈折率変化の原因はフッ素の選択脱離と、膜厚変化を伴う密度の変化であることを明らかにした。また、電子線照射による屈折率制御は、フッ素化ポリイミドにおいて有効な手段であることを明らかにした。</p> <p>第3章では、電子線直接描画法による光導波路作製法を提案し、その方法を用いてフッ素化ポリイミドの光導波路化が可能であることを実証した結果について述べている。作製した光導波路の光損失は従来法で作製された光導波路に比べて遜色ないことを明らかにした。</p> <p>第4章では、電子線とフッ素化ポリイミドの相互作用を検討した結果について述べている。電子線照射によるフッ素化ポリイミドの化学状態変化をXPS および質量分析によって解析し、屈折率変化の原因を明らかにしている。</p> <p>第5章では、強度の大きいX線（放射光）を照射することによるフッ素化ポリイミドの屈折率変化について述べている。放射光による屈折率変化の原因は、電子線照射の場合と同じくフッ素の選択脱離と、膜厚変化を伴う密度の変化であることを明らかにした。また放射光照射の場合は、膜厚方向に屈折率が傾斜を持って変化している可能性が大きく、この方法は傾斜屈折率をもつフッ素化ポリイミド膜の作製に適していることを明らかにした。</p> <p>第6章は総括であり、各章の成果をまとめている。</p> <p>以上要するに本論文は、他の加工法に比べ工程が少なく、パターンの自由度が大きい電子線直接描画法に着目し、フッ素化ポリイミド光導波路化に関する新たな知見を与えたものであり、応用化学の発展に寄与するところが少ない。</p> <p>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。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>平成15年8月19日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は応用化学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

# 論文審査結果の要旨

光通信用光素子として、耐熱性、透明性に優れるポリマーであるフッ素化ポリイミドを用いた光導波路が期待されている。従来フッ素化ポリイミド光導波路は、フォトリソグラフィとドライエッチング技術によって作製されていたが、経済化の観点から、より簡便な手法での光導波路作製が望まれている。本論文はフッ素化ポリイミドを用いた新たな光導波路作製法として、電子線直接描画法の提案と実証を行い、あわせて電子線とフッ素化ポリイミドの相互作用を検討したものである。

論文は全6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、フッ素化ポリイミドに電子線を照射することによって、屈折率が変化することを明らかにした結果について述べている。屈折率変化の原因はフッ素の選択脱離と、膜厚変化を伴う密度の変化であることを明らかにした。また、電子線照射による屈折率制御は、フッ素化ポリイミドにおいて有効な手段であることを明らかにした。

第3章では、電子線直接描画法による光導波路作製法を提案し、その方法を用いてフッ素化ポリイミドの光導波路化が可能であることを実証した結果について述べている。作製した光導波路の光損失は従来法で作製された光導波路に比べて遜色ないことを明らかにした。

第4章では、電子線とフッ素化ポリイミドの相互作用を検討した結果について述べている。電子線照射によるフッ素化ポリイミドの化学状態変化を XPS および質量分析によって解析し、屈折率変化の原因を明らかにしている。

第5章では、強度の大きいX線（放射光）を照射することによるフッ素化ポリイミドの屈折率変化について述べている。放射光による屈折率変化の原因は、電子線照射の場合と同じくフッ素の選択脱離と、膜厚変化を伴う密度の変化であることを明らかにした。また放射光照射の場合は、膜厚方向に屈折率が傾斜を持って変化している可能性が大きく、この方法は傾斜屈折率をもつフッ素化ポリイミド膜の作製に適していることを明らかにした。

第6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、他の加工法に比べ工程が少なく、パターン自由度が大きい電子線直接描画法に着目し、フッ素化ポリイミド光導波路化に関する新たな知見を与えたものであり、応用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。