

ガラス薄膜のレーザー微細加工

大阪工業技術研究所

西 井 準 治

Laser fine processing of thin glass film

Junji Nishii

Osaka National Research Institute, AIST

1. はじめに

すでに本誌でも紹介されているように、ファイバー回折格子は、コアへの Ar レーザー光 (488 nm) の入射,あるいは光ファイバーの側面から位相マスクを介したエキシマレーザー光の照射によって書き込むことができる^{1),2)}。ファイバー回折格子の形成は、コアの屈折率がレーザー光によって変調されるという観点では「レーザー微細加工」とよぶことができよう。ファイバー回折格子は波長多重方式の光通信やファイバーセンサーにおける信号光のバンドパスフィルターとして用いることができる他、格子をチャープ型にすることによって、コアの材料分散による通信パルスの広がりや元に戻す分散補償等にも応用できる。

光ファイバーのコアには $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスが用いられている。このガラスは熔融温度が 1800°C 以上であるため、通常の光学ガラスのようなルツボでの熔融が困難であり、酸水素炎中での SiCl_4 , GeCl_4 の熱酸化反応を利用した気相軸付け (VAD) 法で作られる。しかし、薄膜状の $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスであればゾルゲル法

やスパッタ法によって容易に作製することができる。Simmons らは、ゾルゲル法で作製した薄膜にプリズムカップル法で Ar レーザー光 (488 nm) を約 10 分入射し、反射率 60% の回折格子の形成に成功している³⁾。また、Yin らはスパッタ法で作製した GeO_2 薄膜において、ファイバーと同様な光誘起屈折率変化が見られ、回折格子の書き込みが可能であることを報告した⁴⁾。

我々は、回折素子等への応用を目的として、レーザー光照射によって屈折率や体積の大きな変調を誘起することができる新規材料に関する研究を行っている^{5),6),7)}。ここでは、スパッタ法によって作製した $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス薄膜におけるレーザー誘起現象およびその機構解明に関して概説する。

2. レーザー誘起現象の具体的事実

$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス薄膜は市販の高周波スパッタ装置によって作製した。ターゲットには VAD 法で作製した SiO_2 スートと市販の 6N-GeO_2 粉末とを混合し、酸素雰囲気中 1200°C で 12 時間焼結したものをを用いた。基板には SiO_2 ガラスあるいは Si ウエハーを用い、流量 4 sccm の Ar- O_2 雰囲気中、堆積速度 8

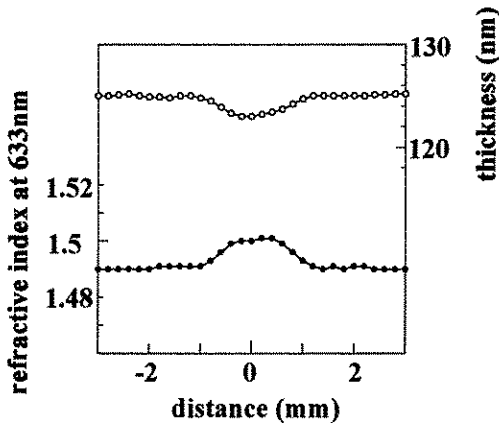


Fig. 1 Changes in refractive index and thickness of 20GeO₂-80SiO₂ thin film after irradiation with 1200 ArF laser pulses of 40 mJ/cm² in power density.

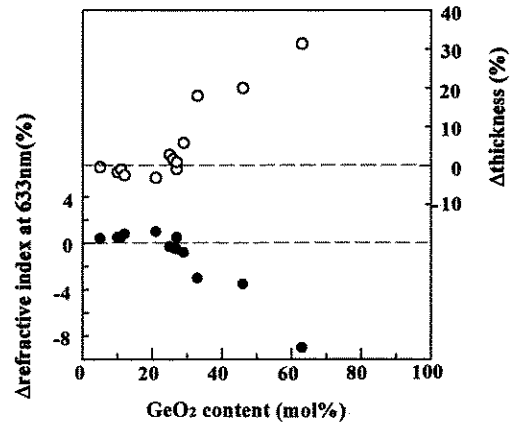


Fig. 2 Compositional dependence of the changes in refractive index and thickness of GeO₂-SiO₂ thin films after irradiation with 1200 ArF laser pulses of 40 mJ/cm² in power density.

nm 前後で成膜した。X 線回折によって得られた薄膜がアモルファスであることを確認し、組成は XPS で分析した。また、照射光源には ArF エキシマレーザーを用いた。レーザー照射後の薄膜の屈折率および膜厚の変化は、He-Ne レーザー (633 nm) を光源にしたエリプソメーターで測定した。

エリプソメーターでの測定値がロット毎にばらつきやすいので、照射領域近傍を複数点測定することによって、照射領域と未照射領域での差を求めた。図 1 は 20GeO₂-80SiO₂ (mol%) 薄膜での測定結果である。パワー密度 40 mJ/m², 1200 ショットの照射によって屈折率上昇と膜厚減少が誘起されていることがわかる。この変化は光ファイバー中でのレーザー誘起現象と類似しており、すでに多くの報告があるように⁸⁾、構造欠陥の生成および緩和が深く関与している。スパッタ薄膜中の構造欠陥濃度はファイバー中よりも 2 桁高いため、エリプソメーターで確認できるほどの大きな変化が誘起されたと考えられる。

図 2 は、照射条件を一定にした場合の屈折率および膜厚変化の組成依存性である。GeO₂ < 30 mol% の領域では光ファイバーと同様な

屈折率上昇と膜厚減少が誘起されるが、GeO₂ 濃度が 30 mol% を越えるとそれらの変化が全く逆転する。変化の度合いは GeO₂ 濃度と共に大きくなり、GeO₂ > 60 mol% で薄膜のアブレーションが起こる。この現象は従来の構造欠陥モデルでは説明できない新しいレーザー誘起変化である。

図 3 は SiO₂ ガラス上に成膜した 46GeO₂-54SiO₂ 薄膜のレーザー照射部分の光学顕微鏡写真である。薄膜に直接レーザー光を照射すると、照明光が散乱されて暗く見える。また、基板側から照射すると薄膜に剝離やクラックが生じる。さらに、薄膜に直接レーザーを照射した場合の照射前後の薄膜の組成を XPS で分析した結果、照射によって GeO₂ 濃度が 10% 程度低下することがわかった。これらの実験事実より、照射によって薄膜から GeO₂ 成分が気化していることは明らかであり、残された SiO₂ リッチ相には光散乱に寄与する波長オーダーの空隙が存在している可能性がある。

図 4 は、照射後の薄膜における 0.01% HF 溶液によるエッチング時間と屈折率および膜厚の変化の関係である。未照射領域の膜厚は速度 0.37 nm/秒で直線的に減少するが、屈折率に

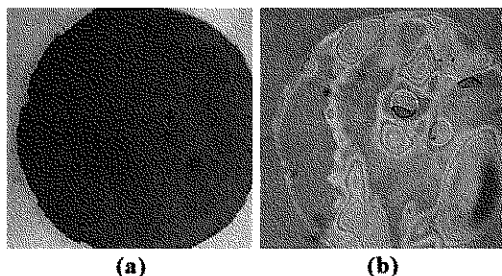


Fig. 3 Optical microscope observation of 46GeO_2 - 54SiO_2 thin films after irradiation with 1200 ArF laser pulses of 40 mJ/cm^2 in power density: (a) irradiated directly to the film, (b) irradiated from the substrate side.

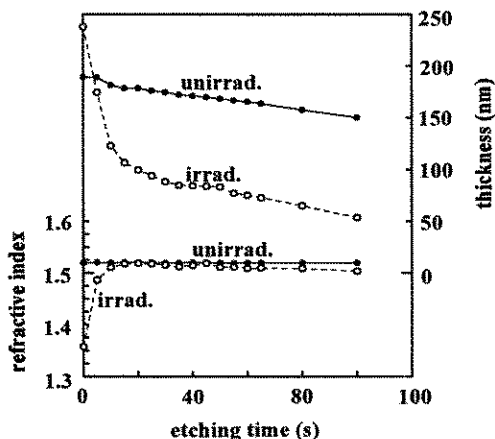


Fig. 4 Changes in refractive index and thickness of the irradiated area (200 shots of ArF laser pulses of 40 mJ/cm^2) and unirradiated area of 46GeO_2 - 54SiO_2 thin films versus etching time.

は全く変化がない。一方、照射領域の膜厚の減少速度は 11.3 nm/秒 と非常に大きく、約 20 秒後には未照射領域とほぼ同じ傾きになる。したがって、この試料の場合には表面から 100 nm の深さまでレーザーによって変質し、酸に対する溶出速度が非常に速くなったことがわかる。また、この薄膜の ArF レーザの発振帯 6.4 eV における吸収係数は $1.5 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$ であるため、Lambert の法則から見積もられるレーザー誘起変質に必要な最低エネルギー密度は 200 ショット照射の場合約 9 mJ/cm^2 である。

3. 薄膜のレーザー誘起構造変化

図 5 は照射前後の薄膜の赤外吸収スペクトルである。基板には Si を使用し、膜厚は 100 nm である。未照射の薄膜で最も強い 1056 cm^{-1} の吸収と 900 cm^{-1} の弱い吸収は各々 Si-O, Ge-O の伸縮振動に帰属される。また 1010 cm^{-1} 付近の吸収はこれらの中間的構造 (Ge-O-Si) によるものであると推定される。レーザー照射後の薄膜のスペクトル (曲線 b) では、 1056 cm^{-1} のピークが 1065 cm^{-1} にシフトしている。この薄膜を 0.01% HF 溶液でエッチングしても吸収ピークの位置は変わらない (曲線 c, d)。Devine は、 SiO_2 ガラスにおける Si-O 伸縮振動バンド (ω_4) とガラスの密度 (ρ) との間には $\omega_4 = 1301 - 91\rho$ なる関係があることを報告している。また、北村らが求めた SiO_2 ガラスの屈折率の密度係数 ($dn/d\rho$) は $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ である。これらの関係式を GeO_2 - SiO_2 ガラスに直接用いることはできないが、図 5 から求められる $\Delta\omega_4 = 9\text{ cm}^{-1}$ は $\Delta\rho = -0.1$, $\Delta n = -0.02$ に相当し、照射による屈折率減少

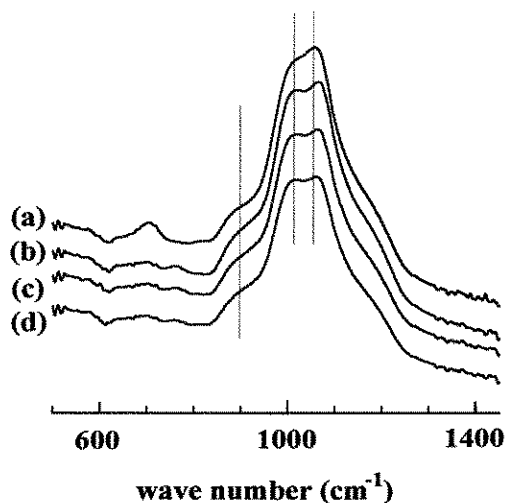


Fig. 5 Infrared absorption spectra of 46GeO_2 - 54SiO_2 thin films: (a) as deposited, (b) irradiated with 200 shots of ArF laser pulses (40 mJ/cm^2), (c) and (d) after etching for 20 and 40 s, respectively.

と膜厚膨張の傾向と一致する。

4. レーザー誘起現象の応用

ArF レーザー照射による大きな膜厚増加およびその部分の酸に対する急速な溶出という特異な現象を利用すれば、ディフラクティブオプティックスの光書き込みが可能になる。ここでは光照射と HF エッチングによって回折格子を試作した結果について紹介する。シリカガラス製のフェーズマスクを介して薄膜に ArF レーザー光を照射することによって得られた薄膜回折格子の AFM 像を図 6 に示す。フェーズマスクと同じピッチの凹凸パターンが表面に形成されている。さらに、上述のように照射によって体積膨張した部分は酸によって容易に除去できるため、凸型パターンを凹型パターンに変えることができる。図 7 は、その変化をわかりやすくするために、敢えて微弱な ArF レーザー光で書き込んだ回折格子を 0.01% HF 溶液で数十秒間エッチングした前後の SEM 像である。照射部分と未照射部分とのエッチング速度が約 30 倍異なるので、体積膨張した部分がほぼ完全に除去可能である。この特長を利用すれば回折格子の効率を飛躍的に改善できる。図 6 に示した凸型パターンの回折格子を同様な条

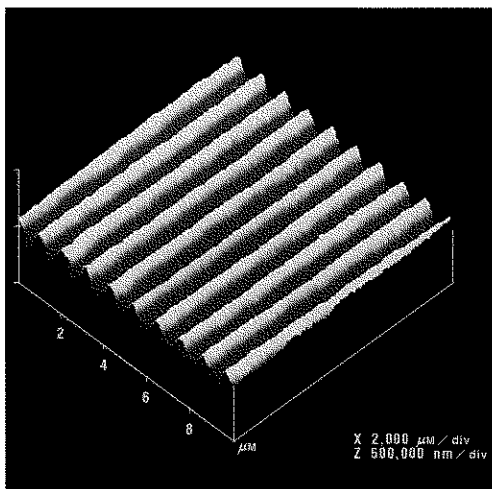


Fig. 6 AFM image of the grating printed upon $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ thin film.

件でエッチングした際のエッチング時間と 0 次および 1 次回折強度との関係を図 8 に示す。エッチング時間 10 秒付近で凸部が溶出して表面がフラットになり回折光がほとんど確認できなくなるが、その後凹型パターンが生成されるにつれて 1 次回折光の強度が大きくなる様子が確認できる。

回折格子の書き込みは極めて容易で、しかも微小な領域への書き込みが可能であることか

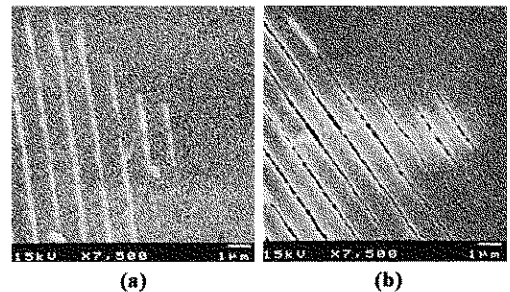


Fig. 7 SEM images of the surface of $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ thin films irradiated with 10 shots of ArF laser pulses (30 mJ/cm^2): (a) before and (b) after etching in HF solution.

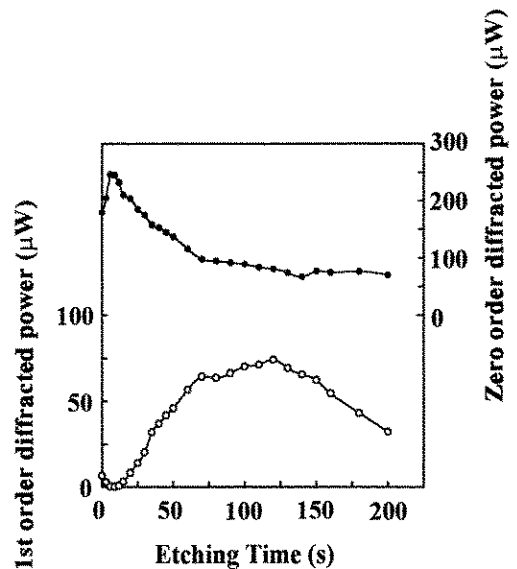


Fig. 8 Relationship between the etching time and the diffracted power of a He-Ne laser beam (633 nm) from the $46\text{GeO}_2\text{-54SiO}_2$ thin film grating.

ら、通信以外のマイクロオプティクスへの応用も期待される。

5. ま と め

すでに実用化されている光ファイバー回折格子の将来の市場規模は、1億米ドルに達すると予測されている。ファイバー回折格子に関する膨大な数の研究論文が報告されているが、残念ながら材料の観点から見れば $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 以上に高感度なガラス系は見つかっていない。しかし、このような単純な系でも組成やプロセスを変えることによって従来にない新たな光誘起現象が発現されることが明らかになった。今後もガラス中での光誘起現象に関する研究が一層加速され、新たな材料およびそのデバイスが開発されることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 647.
- 2) F. Bilodeau, D. C. Johnson, S. Theriault, B. Malo, J. Albert and K. O. Hill, IEEE Photon. Technol. Lett., 7 (1995) 388.
- 3) K. D. Simmons, G. I. Stegeman, B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, Opt. Lett., 18 (1993) 25.
- 4) Z. Y. Yin and K. B. Garside, Appl. Opt., 21 (1982) 4324.
- 5) J. Nishii, H. Yamanaka, H. Hosono and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett., 64 (1995) 282.
- 6) J. Nishii, H. Yamanaka, H. Hosono and H. Kawazoe, Opt. Lett., 21 (1996) 1360.
- 7) J. Nishii and H. Yamanaka, Appl. Opt. 36 (1997) 6852.
- 8) J. Nishii, K. Fukumi, H. Yamanaka, H. Hosono and H. Kawazoe, Phys. Rev. B52 (1995) 1184.