

光通信用ガラス膜の放射光誘起屈折率変化

^{1*}神戸大学・大学院自然科学研究科

^{2**}NTT・フォトンクス研究所

³兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所

森脇和幸^{1*}・井藤幹隆^{2**}・神田一浩³・松井真二³

Synchrotron-Radiation Induced Refractive-Index Changes in Glass Films for Optical Communications

Kazuyuki Moriwaki^{1*}, Mikitaka Itoh^{2**}, Kazuhiro Kanda³, Shinji Matsui³

^{1*}Graduate School of Sci. Tech. Kobe University

^{2**}Photonics Laboratories, NTT

³LASTI, University of Hyogo

1. はじめに

現在、光通信に応用されている光導波路¹⁾のような多くの光部品の中でも、光グレーティング素子^{2)~4)}は応用範囲が広く、波長フィルタ素子・分散補償素子・外部共振器・光学センサ等に応用されている。光グレーティングは光ファイバコア (GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス) に紫外光 (主にエキシマレーザ) を照射し、屈折率を増加させる光誘起屈折率変化^{5),6)}を利用して、その屈折率を周期的に変化させることによりグレーティングを形成している。光ファイバの基本構造製造後に、レーザ照射により簡単に様々なグレーティング素子が製作できる簡便さも重要な点である。屈折率変化量としては、 10^{-5} ~ 10^{-4} 程度の変化が一般的である。ただし高圧水素ローディング等の特殊な処理を行っ

た場合では、 10^{-3} ~ 10^{-2} 程度の屈折率変化も報告されている。また、放射光照射により屈折率変化を誘起し、光導波路を作製した例も報告されている⁷⁾。今後、より高い屈折率変化量が望まれると共に、同じ屈折率変化でも、特殊な処理なしに短時間で、効率よく作製できることが求められている。

以下では、高効率かつ高屈折率変化の誘起や、そのメカニズム解明を目指して、光通信用 GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス膜への放射光照射を行った結果について述べる。そして照射後の試料について、屈折率測定の外に、膜厚変化測定、AFM (Atomic Force Microscope) による表面観察、光吸収測定、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定を行ったが、その結果についてもまとめる。

2. 放射光照射実験の方法

放射光照射試料として、光導波路用に用いられる GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス膜を用いた。堆積用基板は、Si 基板又は石英基板を用いた。

*〒657-8501 神戸市灘区六甲町 1-1

神戸大学大学院自然科学研究科

TEL 078-803-6494

FAX 078-803-6494

E-mail: moriwaki@scitec.kobe-u.ac.jp

**現在 NTT エレクトロニクス㈱

GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス膜は、光導波路膜作製に用いられている火炎加水分解堆積 (FHD: Flame Hydrolysis Deposition) 法¹⁾によって作製した。この方法により、Si 基板上または石英基板上に、膜厚が 0.5 μm~4.5 μm、屈折率が 1.48 の膜を作製した。試料は、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の放射光施設であるニュースバルのビームライン BL6 で、分光器を通さずに放射光照射を行った。放射光照射時の蓄積リングエネルギーは、1.0 GeV であった。この場合、概ね 1 nm 以上の波長の放射光が試料上に照射される。試料に照射される放射光のドーズ量として、蓄積リングの蓄積電流と照射時間をかけた量を用いた。この照射ドーズ量は放射光の照射全フォトン数に比例する量である。また、試料の端を金属マスクでカバーしてやることにより非照射部分を作り、試料上で照射部・非照射部の屈折率比較ができるようにし、屈折率変化を正確に評価した。屈折率測定を行う場合は Si 基板上の試料を用い、ガラス表面と基板界面からの反射光の干渉を利用して屈折率を算出した。光吸収測定を行う場合は石英基板上の試料を用いた。

3. 放射光照射による屈折率変化

Si 基板上の GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス膜 (膜厚 : 4.5 μm) に分光しない放射光を照射し、照射部分の屈折率と非照射部分の屈折率の差を測定して屈折率変化量とした。放射光の照射ドーズ量と、得られた屈折率変化量の関係を図 1 に示す。照射ドーズ量を 4600 mA·hour まで増加させて照射を行ったが、屈折率変化量に飽和の傾向は見られなかった。屈折率変化量は、ドーズ量 4600 mA·hour の時に、最大 4.9×10^{-3} という非常に大きな値が得られた。また、図 2 に膜厚 0.5 μm の試料での結果を示すが、ドーズ量が 2000 mA·hour 以上の時に、屈折率変化量が $2 \sim 3 \times 10^{-2}$ という更に大きい屈折率変化も得られた。図 2 では屈折率変化の飽和傾向が

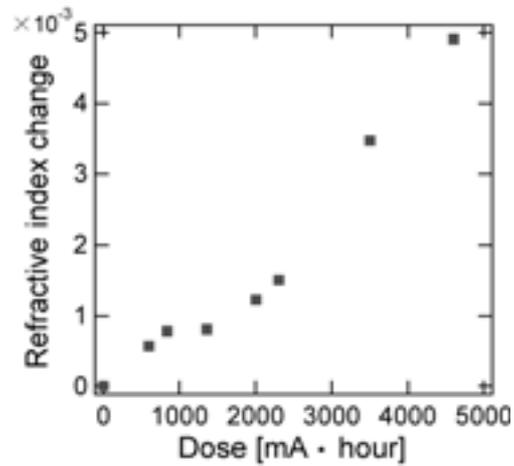


図 1 放射光照射ドーズ量と屈折率変化量の関係 (膜厚 4.5 μm)。

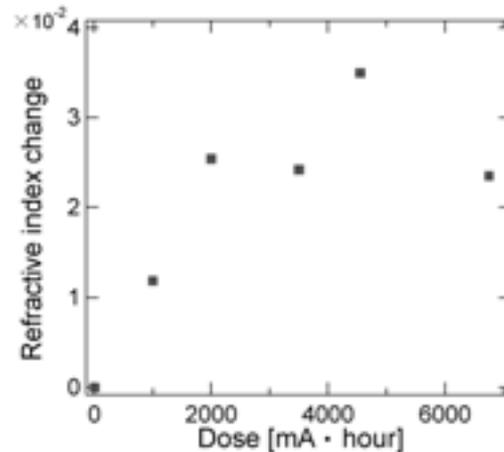


図 2 放射光照射ドーズ量と屈折率変化量の関係 (膜厚 0.5 μm)。

見られる。

図 2 と 3 で見られるように、照射量が同じでも膜厚が異なると屈折率変化が異なる結果が得られた。この原因は照射エネルギーが試料膜厚方向に分布しているためと考えた。ここで用いている干渉を利用した屈折率測定は、試料膜厚方向に平均化した屈折率を測定している。もし照射エネルギーが膜厚方向に均一に与えられていると、試料膜厚を変えても、照射量が同じな

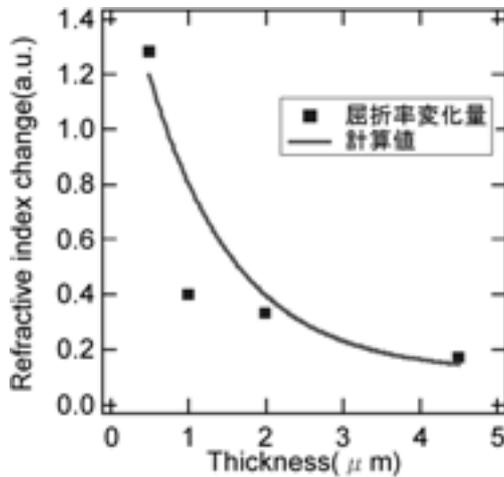


図3 試料膜厚毎の屈折率変化量の測定値と、波長 3 nm 照射の場合の計算値比較 (膜厚 4.5 μm)。

ら屈折率は変わらないはずである。しかし、実験結果は異なっている。これは特に X 線波長域で、試料への侵入長の違いによって考えて解析を行った。吸収係数の値⁸⁾から計算すると、X 線は試料のかなり表面付近で吸収されている。また、石英の吸収端より長波長の紫外線はほぼ均一に透過していると考えられる。照射による蓄積エネルギーが膜厚方向に不均一に分布していれば、同じ照射ドーズ量でも平均屈折率が試料膜厚により異なると考えられる。X 線域で考えて、屈折率変化量が試料中の X 線強度に比例すると仮定すると、平均の屈折率変化量 Δn は、X 線強度を膜中で平均する下記の (1) 式

$$\Delta n \propto \frac{1}{d} \int_0^d I(x) dx$$

(x は深さ, I(x) は X 線強度,
d は試料膜厚) (1)

により計算できる。現在実験に用いている放射光の波長は、ほぼ 1 nm 以上であるので、1 nm 以上のいくつかの波長について、(1) 式により Δn の波長による変化を計算した。その結果、波長 3 nm の時の屈折率変化が、実験結果に近い変化をすることがわかった。図 3 に、X 線

の波長 3 nm の時の試料膜厚に対する屈折率変化量計算結果と、実験値の比較を示す。屈折率変化の計算値は規格化して、変化のみを比較した。照射波長が 3 nm より短波長では吸収係数が小さくなり、膜厚による変化が均一化する方向に、また 3 nm より長波長では吸収係数が大きく、膜厚による変化はほとんど表面のみの変化となる。従って図 3 の実験結果は、3 nm 付近の X 線による屈折率変化が効果的であることを示唆している。また紫外線はほぼ試料膜を均一に透過していると考えられるので、実験結果から判断してその効果は小さいと考えられる。

4. 放射光照射試料の表面分析結果

紫外線照射でも観測されている体積圧縮の効果を調べるため、放射光の照射部分・非照射部分の膜厚差を触針式段差計で測定した。初期膜厚 4.5 μm の試料で、照射ドーズ量と膜厚変化量の関係を図 4 に示す。図の縦軸は正方向が膜厚減少を示している。照射ドーズ量を増加させていくと、膜厚の減少が大きくなっているのがわかる。ただし、図 4 は膜厚 4.5 μm の試料での結果であるが、もっと薄い試料では、わずかではあるが膜厚の増加とみられる現象も観測

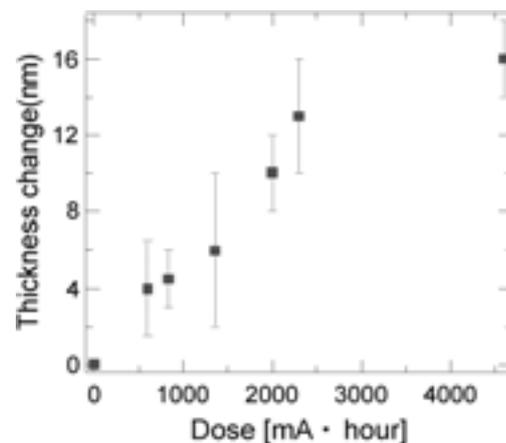


図4 照射ドーズ量と膜厚変化量。試料膜厚は 4.5 μm で、縦軸のプラスが膜厚減少方向。

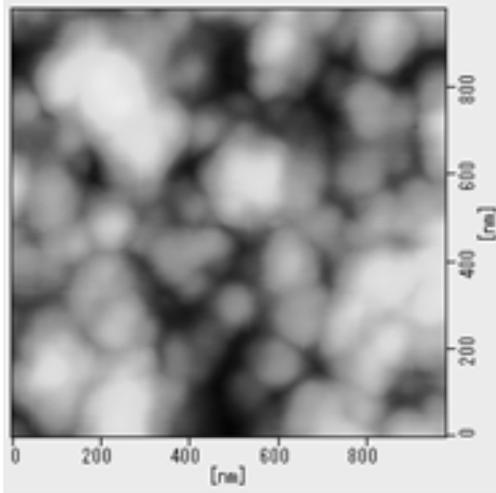


図5 放射光非照射のときの試料表面のAFM像。

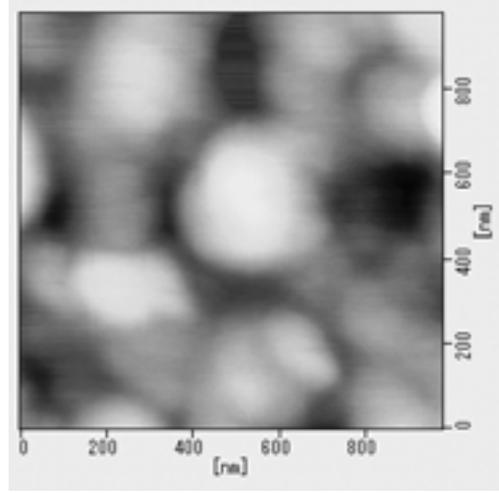


図7 ドーズ量 4600 mA·hour のときの試料表面のAFM像。

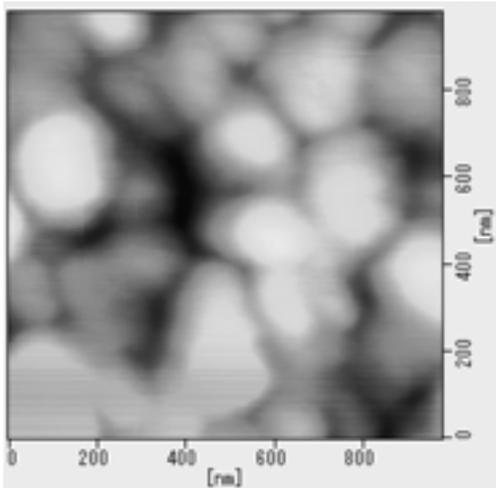


図6 ドーズ量 200 mA·hour のときの試料表面のAFM像。

されており、この点更に詳細な測定を行っているところである。

図4のような膜厚変化が確認されたので、AFMによりガラス表面の粒径を詳細に観察した。放射光非照射と、照射ドーズ量最大 4600 mA·hour までの試料の表面観察を行った。そのうち非照射と、2000, 4600 mA·hour の結果を図5~7に示す。図5~7では、同一試料で

照射部分と非照射部分の比較をすると共に、場所を変えて多数の測定を行った上で、場所による大きな変化はない事を確かめている。また、他のドーズ量での観測結果とも合わせると、ドーズ量の増加につれて、少なくとも表面ではガラス粒径が増大している傾向が見える。もしそうなら、粒径の増大により充填率が上がって高密度化（膜厚は減少）するという、段差計測定結果の裏付けとも考えられる。しかし別の観点から、試料全体としては加熱もせず、ガラスの軟化点より十分低温にもかかわらず、マクロな表面形状の変化が見られているので、図5~7の結果は非常に興味深い。

光吸収測定では、照射ドーズ量を増加させていくと、吸収係数の全体的な増大が観測された(図8)。図を見ると 5.0 eV 付近にブロードなピークが見られるが、照射ドーズ量が増加するにつれて、このピークは見られなくなっていった。また 6.3 eV 付近のピークは照射ドーズ量が増加するにつれて、より大きくなっている。5.0 eV と 6.3 eV の変化は、酸素欠損欠陥の一種の吸収ピークがブリーチされ、不対電子をもつ GeE' センターの吸収ピークが生成する変

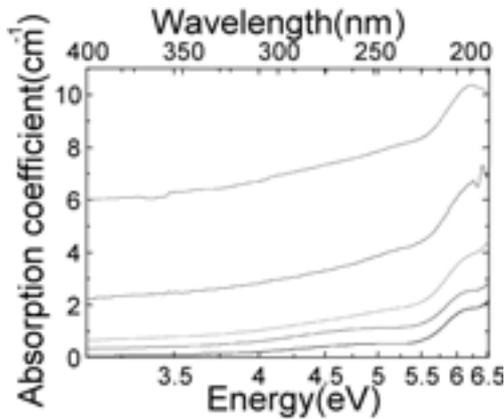


図8 各ドーズ量での光吸収測定結果。ドーズ量と共に吸収係数が増加している。ドーズ量は上から 2350, 1700, 1060, 450 mA·hour, 非照射。

化^{5),6)}と考えられる。吸収が増えると Kramers-Kronig の関係によって屈折率は上昇する。ただし 3 節で述べたように、X 線領域の放射光が屈折率変化に大きく寄与していると考えられる結果を得ているので、紫外線の効果はあるけれども小さいと考えられる。また、X 線照射効果では、欠陥生成によるソラリゼーションらしき現象も見られるが、詳細な解析は今後の課題である。

XPS 分析では、放射光照射後の試料表面は有機物汚れ等の炭化と考えられる C 汚染が強く観測されたため、イオンビーム照射によるクリーニング後に Si, Ge, O の測定を行った。Ge からの信号は、強度が小さいため今回は観測できなかった。Si2p や O1s のスペクトルから、若干ではあるが酸化の進行を示唆するピークの高エネルギーシフトが見られた。こちらも詳細についてはまだ解析中である。

5. おわりに

GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス膜に波長 1 nm 以上の

放射光を照射することにより、光通信で用いられているファイバグレーティングの場合より二桁以上高い屈折率変化量 $2\sim 3 \times 10^{-2}$ が得られた。この大きな屈折率変化量の原因を解明するための分析を行った。その結果、膜厚の異なる試料の屈折率変化量を測定することによって、照射波長領域の中で、特に X 線（特に波長 3 nm 付近）が屈折率変化に大きく寄与している事が示唆された。また照射部分の膜厚減少により、屈折率増加につながる体積圧縮が示唆された。また、興味深い現象として、AFM 観察により、平均ガラス粒径の増大が観測された。光吸収測定結果からは、紫外線照射による構造欠陥等が観測された。

謝 辞

実験を行った神戸大学大学院自然科学研究科博士前期課程の丸岡義郎、佐野友彦、吉村昌也、柏木陽介各学生に感謝する。

参考文献

- 1) Y. Hibino, MRS Bulletin, 28, 365 (2003).
- 2) 奥出 聡, 和田 朗, 電子情報通信学会論文誌 C, J83-C, 1090 (2000).
- 3) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., 32, 647 (1978).
- 4) 田中拓也, 高橋 浩, 橋本俊和, 山田泰文, 板屋義夫, 信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE OPE97-2, 7 (1997).
- 5) 栗津浩一, NEW GLASS, 10, 22 (1995).
- 6) Hideo Hosono and Yoshihiro Abe, Donald L. Kinser and Robert A. Weeks, Kenichi Muta, Hiroshi Kawazoe, Phys. Rev. B, 46, 11445 (1992).
- 7) 蟹江智彦, 岡田一範, 新里 剛, 片山 誠, 第 46 回応用物理学関係連合会講演予稿集, 28a-A-1 (1999).
- 8) D. Attwood, "SOFT X-RAYS AND EXTREME ULTRAVIOLET RADIATION", Cambridge Univ. Press, 428 (1999).