

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月 31日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560042

研究課題名（和文） ディスペンス・スタンプ法による分布帰還集積型レーザーの表面実装

研究課題名（英文） Development of Dispensing and Stamping Method for Surface fabrication of Distributed Feedback Laser Waveguide

研究代表者

興 雄司 (OKI Yuji)

九州大学・大学院システム情報科学研究院・准教授

研究者番号：10243908

研究成果の概要（和文）：

新しい矩形断面導波路作製技術として、ディスペンサーとスタンプを利用してプレポリマーを成型しつつ描画する DS 法を提案し、開発を行った。スタンプと描画対象基板に対し、描画する材料の接着性の制御が重要であり、メタクリル酸メチル系半重合ポリマーを利用した本研究では、Si 系高精度エラストマーであるポリジメチルシロキサンがスタンプとして利用できる事を見いだした。基板であるメタクリル酸メチルとの接着性・濡れ性のアンバランスな環境でも、100 μm 程度であれば材料の侵入が期待でき、導波路の側面も表面張力に従わない切り立った側壁が可能であった。

研究成果の概要（英文）：

Dispensing and stamping method that uses highly precision dispenser and patterned stamp was proposed and developed as a fabrication technique of rectangle waveguides. The adhesive activity of stamp surface must be carefully controlled to obtain penetration of the pre-polymer and good detachability. Good perpendicular sidewall of the waveguide was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1400000	420000	1820000
2010年度	1100000	330000	1430000
2011年度	1000000	300000	1300000
年度			
年度			
総計	3500000	1050000	4550000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：レーザー・光導波路・プリンタブルデバイス・PDMS・ポリマー

1. 研究開始当初の背景

有機材料の成膜（導波路化）は、スピノコートがよく用いられる。また、有機材料の光学素子成型には従来無機半導体材料と類似したプロセスが利用されているが、コストやオープンエアでのロール to ロールでのプロセスが困難など、プリンタブルなプロセスの必要性が叫ばれている。これらは非光学系デバ

イスでは盛んであるが、光学系デバイスではあまり行われてはいない。申請者もスピノコートにレジストフリーの UV リソグラフィーを組み合わせて、DFB レーザー導波路を作製してきたが、平成 17 年に「高精度ディスペンサーによるレーザー導波路直描」を提案して、試作に成功し、確立させた。更に平成 19 年より、NEDO の産業技術助成事業において

「インクジェットによるフォトダイオード作製」「インプリントとディスペンサー直描を組み合わせたプロセス」にも着手し、インプリントプロセスやインクジェットプロセスの利用についても研究を行ってきた。

プリンタブルプロセスは液相プロセスで有り、界面形成には表面張力の影響が非常に大きい。本研究ではこれを部分的に排除するため、スタンプとディスペンサーを組み合わせた新しい手法について研究を行った。

2. 研究の目的

DFB 有機色素レーザー導波路の作製手順はスピコートを利用する場合、エッチングプロセスでデバイス化を行う。これに対し、申請者が以前に提案して開発した「ペンによる導波路直描」法は以下の図の手順である。この手法は準重合状態のP(MMA:HEMA:TFMEA)などの屈折率制御ができる高粘度共重合ポリマーを準重合状態で高精度ディスペンサーにより限定領域に塗布するもので、無溶媒材料による2層構造の作製(層間の混ざりは無い)や高精度ディスペンサーを利用した薄膜上へのDFBレーザー構造作製などはすべて申請者のオリジナルである。

3. 研究の方法

ディスペンサー・スタンプ(DS)法によるトップフラット導波路の描画作製の実現に向け以下の点が研究ポイントとなる

1.スタンプマスターの開発

- ・マスターの機材の選定。極薄 30 μm の Si 基板を第一候補として利用する。
- ・対象液体が側壁に這い上がらない条件を明確にする。
- ・導波路材料を「撥く」撥油表面加工に関する研究(剥離性の改善もかねる)
- ・曲面のスタンピングの技術的知見の獲得

2.搭載対象基板の前処理に関する研究

- ・浅いシャローインプリントによる液の広がり防止の検討
- ・パターニング UV 露光による部分的ぬれ角制御

3.ディスペンサー条件の最適化

- ・液広がりに合わせたディスペンサー速度の最適化

以上の成果を元に、最終的に DS 法を利用したデバイスの作製を実施する。

4. 研究成果

初年度スタンプマスターとして Si 結晶をリソグラフィーでパターニングして DS 適用する事を試みた。種々の検討を行った結果、申請時の推定の通り、マスクの剛性が高く、表面が研磨精度であり、かつ有機材料に侵されないものとして、薄膜状態になるまで研磨されたシリコン基板をスルーホールエッチン

グする手法で作製したマスクを利用することで、本手法が可能であることを見いだした。

利用したプレポリマーは半重合したポリメタクリル酸メチルを利用し、スタンプマスターと基板の 10 μm 程度の隙間にプレポリマーを流し込んで硬化後、剥離して導波路を得る。

次にディスペンサー・スタンプ法でレーザー色素ドープポリマーをシリコンマスクと基板間に挿入した結果、通常のエアパルスディスペンサーでは表面張力によりポリマーが流入してしまい、注入をストップできなかつたため、ディスペンサー方式を機械送りに変更して注入量を調整するシステムを開発した。また、別の問題として、ディスペンサー・スタンプ法のような表面のほとんどが空気に接していない状態であっても、有機ポリマーを隙間に挿入した後の重合過程でかなりの体積縮小が見られた。これは従来のポリメタクリル酸メチル用モノマーの蒸発のしやすさが原因であり、プレポリマーの構成を変更することで軽減することが可能である。

縮小軽減には、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピルとの共重合ポリマー(pTMSPMA:MMA)を採用したこれによる通常の縮小率 1/5~1/6 が 1/2 程度にまで減少した。一方でメタクリル酸ヒドロキシエチルとの共重合ポリマー(p(HEMA:MMA))では縮小率はわずかに減少し 1/4 程度であった。

Si 結晶薄膜(表層は SiO₂)と PMMA は元来親和性が高く、pTMSPMA:MMA は Si 接着性が pMMA よりも良好であるため、固化後の剥離の問題がさらに大きくなる。Si 基板では剥離時にスタンプマスターが破損する事はなかったが、剥離に伴い導波路が破壊する事が頻発し、製造手法における再現性については高いとは言い難かった。

二年度目は Si 薄膜 Si 結晶のスタンプと新機能フレキシブルスタンプを平行して実験を行なった。Si 薄膜結晶スタンプの場合、剥離性を向上しない限り、再現性のよいディスペンサー・スタンプ法を行う事は難しい。そのために剥離剤の導入を試み、フッ素系およびシリコン系の三種類の剥離剤を試用した。剥離剤の塗布により剥離性はわずかに向上したが、剥離剤の表面乾燥に伴う表面の微細構造が残留すること、剥離後の導波路表面に剥離剤が転写されてしまい、導波路の表面にミクロン単位で屈折率不整合層が残留してしまうこと、さらになど、良好な結果を得ることができなかった。フッ素系剥離剤(フロロサーフ, FS-1040)については、表面とプレポリマーの親和性が大きく変化し、ディスペンサーからスタンプ・基板の隙間にプレポリマーが浸透していく条件を見いだすことができなかった。

そこでスタンプ上を開放してプレポリマー

をディスペンスし、その後基板に転写するという当初予定になかった手法についても2010年の中頃から試験を開始した。この場合、ディスペンスにおいて今までよりも細線の描画が必要になるため、高精細ノズルを初めて採用して描画条件を再調査することから始めた。試用したノズルはルビーガラスを利用した内径 40 μm のもので、これまでの SUS 製内径 100, 60 μm のノズル針よりも壊れやすく、描画に細心の注意を払う必要がある。描画条件はノズル孔断面積の低下によりプレポリマー粘度を約 950mPa \cdot sec から 750mPa \cdot sec 程度まで低減しなければならぬ一方、エアパルスディスペンサーでも溶液の引き出しがないため、エアパルスディスペンサーで最適化を行った。この手法で PMMA 基板上に描画を行ったところ、非常に柔らかいプレポリマーであっても、描画導波路断面が間相互表面張力に従ったアーチ状のものではなく、台形に近い状態で描画できることを発見した。

図1に得られた断面プロファイルの例を示す。導波路の横幅はトップ 39 μm で従来の 100 μm を下回っており、わずかに HEMA を導入した HEMA5%, MMA95% の共重合ポリマーで台形プロファイルを実現している。これは従来の 100 μm 以上の幅のディスペンスで得られた結果である HEMA20%とは大きく異なっており、描画幅が 100 μm を下回るとプレポリマーのディスペンス後の表面張力と、固化・縮小によるプロファイル変化の構造が変わることを示している。いずれにしろ、幅 100 μm 以下の台形プロファイルの実現により、ディスペンス・スタンプ法の目的の一つである 100 μm 以下の幅でのトップフラット描画が別の形で実現できたこととなる。

さらに、この成分 (pMMA をほぼ主成分とし、屈折率が 1.49 となる) について他の 100 μm 以下の幅についてトップフラットで作製する事を試みた。幅が広がることにより、固化時の体積縮小の影響が大きくなり、断面がいわゆる M 字となる傾向となる。これまで、幅 150 μm 以上の場合 HEMA20%混合を用いてき

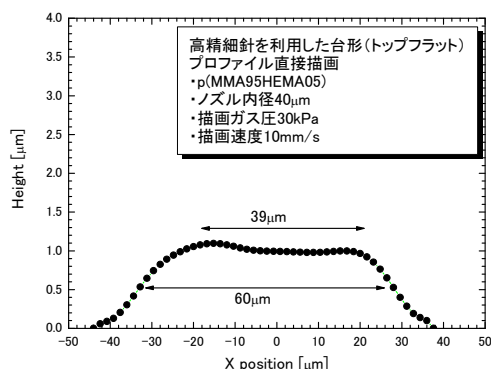


図1 高精細針による直描導波路断面

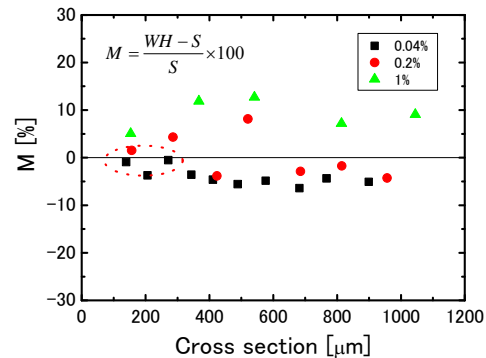


図2 連鎖移動剤添加濃度とトップフラット指標値 M。W は導波路幅、H は中心部高さ、S は断面積で、データは連鎖移動剤の添加量。

たが、この解法では屈折率が 1.51 と大きくなってしまい、構造や屈折率設計上の自由度がそこなわれる。そこで、連鎖移動剤を利用して、この問題を解決することを考案し、実際に結果を出すことができた。

連鎖移動剤を添加すると、モノマーが二量体及び三量体になった辺りで重合反応が止まるケースが増え、その結果として粘度を低めにしても、固化時の体積縮小が比較的小さくなる。これは蒸発しにくい HEMA の添加と似た効果を期待できるもので、なおかつ屈折率はほぼ pMMA のものと変わらない。図2にその結果を示す。指標値 M は完全なトップフラットの時に 0 となる値で、負で中央が下がる M 字型、正で釣り鐘型プロファイルとなっている。推測通り、連鎖移動剤の添加で体積縮小が抑えられたが、添加濃度はわずか 0.2% でも小断面積での効果が見られる。このように連鎖移動剤の添加量が少ないため、屈折率を全く変えずにトップフラットのプロファイルを、前述の 40 μm ノズルと同じ材料構成で得ることに成功した。

このようにペン描画で描画するだけでもいわゆるトップフラットのプロファイルを実現できる為のいくつかの重要な知見を得ることができた。これにより、本研究の目標の一つである表面膜厚が制御された導波路を、ディスペンス・スタンプ法以外の方法でもある程度制御・達成する為の知見を明らかにすることができた。

Si 結晶基板の剥離性と破壊問題から、スタンプマスターとして異なる材料を検討した。候補として 1) 高アスペクトのレジストである SU-8、2) SU-8 等でパターンニングできるポリジメチルシロキサン (PDMS) を調査した。SU-8 は光パターンニングが可能であるものの、剛性は高く剥離時に導波路にストレスがかかる。そのため、SU-8 を薄い基板化する検討を行い、Si 上に一旦構築した SU-8 を基板から剥離してフレキシブル基板として採用した。しかしながら、SU-8 の基板は非常にもろく、同時にプレポリマーとの接着

性もあったため、剥離時にスタンプマスターが破損する問題を回避するには不十分な結果となった。一方でPDMSについては材質がフレキシブルであるためスタンプマスターを薄膜化せずともスタンプの変形することが可能で、剥離も容易であることが明らかになった。PMMA プレポリマーとの接着性を調査したところ、pMMA, p(HEMA:MMA), p(TMSPMA:MMA) について特に pMMA と p(HEMA:MMA) の接着性が非常に低く、同時に pMMA を必要以上に撥くこともないため、タンプ性能も評価した結果、PDMS が最も有用であった。

二年度目後半には精細ノズルの描画と平行してPDMSスタンプによるDSを行った。犠牲層を導入しない場合でも、プレポリマーとの化学接着が弱くフレキシブルなPDMSスタンプでは剥離時のストレス・応力によるスタンプ破壊はほとんど見られなかった。しかし、プレポリマーとPDMSの濡れが非常に小さいため、スタンプと基板間の微小空間に表面張力で高粘度プレポリマーが数ミリにわたり侵入していくという現象が見られなかったこと、さらに有機溶媒の吸収性・膨潤性が高精度制御において大きな障害となり、当初薄膜型PDMSスタンプでは良好な結果を得ることができなかった。

対策としてPDMS表面とプレポリマー・ポリマー導波路の親和性を上げることでスタンプ脱離が困難になるものの、同時にプレポリマーが表面張力でスタンプ・基板間に浸透し易くなることを期待して、HEMA, TMSPMA などの共重合ポリマーで親和性の改善を行いつつ、スタンプの剥離性は確保できるような条件を探った。さらに、ディスペンスの針先端をスタンプ・基板の間に近接してプレポリマーを走査・注入するために40ミクロンという精密針を採用して、描画の可能性を探った。

最終的に図3に示す様にディスペンスを溝に沿って実行する方法で曲面状にフラットトップな導波路を作る形でのDS法で導波路を作製して評価を行った。スタンプの体積増加により溶媒吸収の歪みを低減し、

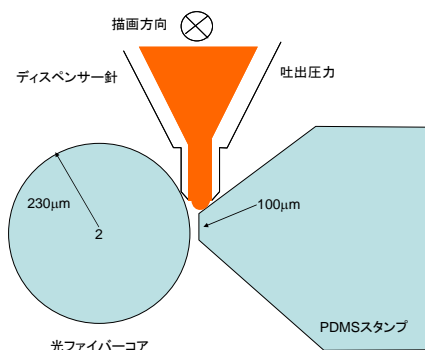


図3 PDMSスタンプDS法によるファイバ上トップフラット描画

基板 PMMA をマルチモード光ファイバー(エスカ, SK-20)のコアをむき出しにして、通常描画型の光導波路よりも厚さの均一性を改善し、曲面上にトップフラットの構造を作ると同時に、どのようなサイドウォールができるかにも着目した。

図4は作製した導波路断面の光学顕微鏡写真である。上部は従来通りの開放型で作製した導波路の断面を示し、中はDS方による断面を示しており、スタンプと基板間の距離は4μmとしてある。下部の写真は側壁面部の拡大写真である。

従来の方ではぬれと表面張力に従い、端部に向かい次第に膜が薄くなる構成をしている。前述の手法と違い、膜厚のアスペクト比が高い為、ここでは台形プロファイルとなってトップフラットになるような条件を満たしていない。DS法の場合であるが、プレポリマーはスタンプ(撥油面)と基板(親油面)の境界に侵入した結果、切り立った面がサイドウォールが形成できていることがわかる。拡大部によると撥油面側は1ミクロン程度巻き込んだ形状、親油面側はわずかにぬれが見られるが、従来の開放型では不可能な切り立った側面形状が可能であることが明らかになった。この面の光学観察でも表面張力により十分な光学研磨レベルの面が構成されており、矩形断面を描画方法で作製する事を可能にする知見を得ることができた。

図5はディスペンス・スタンプ法のスタンプの可変形状を利用した例である。特に

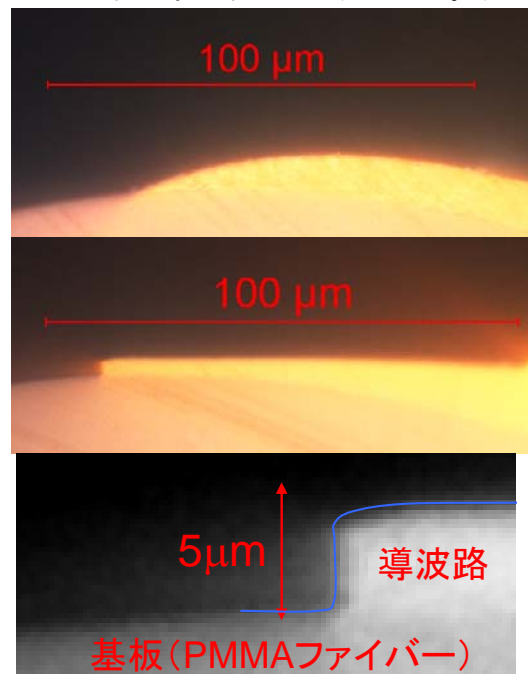


図4 高精細針による直描導波路断面のサイドエッジ部分の顕微鏡写真。上は従来の開放型描画の場合の導波路断面のサイドエッジ。中はDS法による描画導波路。下は拡大写真。

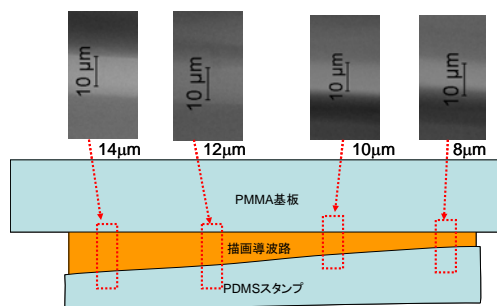


図5 スタンプ変形による可変厚の一例

問題のない厚さ変更であり、確認を行なっただけの結果であった。実際にはプレポリマーのモノマー含流量が多いと PDMS の膨潤が起きて変形してしまい、連鎖移動剤によるモノマー残留の低減や、重合度が進んだプレポリマーの利用が必要であった。この結果より、スタンプ表面に周期構造を作るなどの改変によりより高度な厚さ制御や作り込みを行う事も問題なくできると考えられる。

一方で、本研究の成果として高精度精細針によるこれまでより高精度且つフラットネスの優れた描画が当初の予想と異なる形で実現できている。トップフラット形状の制御として連鎖移動剤を利用して収縮と表面固化のバランスによりトップフラット形状をスタンプなしでも実現できる知見を得ることができた。また、40μm の針の利用ノウハウの蓄積により、幅 40μm 以下、厚さ 700nm 程度の導波路の作製に成功しており、この導波路のスタッキングによるハイメサ導波路の作製も検討できるようになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

①後藤 亮, 今岡 創, 楊 雨, 渡辺 博文, 興雄司, 久原 哲, 山下 健一, 宮崎 真佐也:2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17日, 東海大学

②久保田 寛之, 大海 聡一郎, 楊 雨, 渡辺 博文, 興雄司, 第63回電気関係学会九州支部連合大会, 2010年9月25日, 宮崎大学

③鍛光 浩太, 吉岡 宏晃, 大海 聡一郎, 後藤 亮, 楊 雨, 山下 健一, 井口 稚菜, 田中 喜秀, 宮崎 真佐也, 興雄司, 第 63 回電気関係学会九州支部連合大会, 2010 年 9 月 25 日, 宮崎大学

④Kota Kuwamitsu, Hiroaki Yoshioka, Hirofumi Watanabe, Nahoko Naruishi, Yoshihide Tanaka, Yuji Oki, JCEEE Kyushu Conference, 2011/9/27, 佐賀大学

⑤興雄司, 顕微鏡学会 JSM2011, 2011/5/17, 福岡市

⑥Yuji Oki, 12th International Conference on Organic Nonlinear optics international Conference on Organic Photonics and Electronics, 2011/9/6, ダブリン

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

興雄司 (OKI YUJI)

九州大学大学院システム情報科学研究
院・准教授

研究者番号: 10243908

(2) 研究分担者

渡辺 博文 (WATANABE HIROFUMI)

九州大学大学院システム情報科学研究
院・助教

研究者番号: 30363386

宮崎 真佐也 (MIYAZAKI MASAYA)

九州大学大学院総合理工学研究院・客員准
教授

研究者番号: 70344231

(3) 連携研究者

()

研究者番号: