

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 4月 27日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656077

研究課題名（和文） イオン照射による高分子光導波路の屈折率上昇機構解明と光制御デバイス開発

研究課題名（英文） Mechanism of Refractive Index Increase Induced in Polymers by Ion Irradiation and Its Application to the Development of Optical Devices

研究代表者

大木 義路（OHKI YOSHIMICHI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70103611

研究成果の概要（和文）：本研究は、高分子光導波路においても非晶質シリカガラスと同様に、イオン照射により屈折率上昇を誘起させられ、デバイスの開発につながられるかどうかを検証することを目的としている。フッ素化ポリイミドに加速エネルギー1.0 MeVのH⁺イオンを照射し、ハロゲンランプを励起源とした分光エリプソメトリによって屈折率を実測したところ、屈折率上昇は、3.3%とシリカガラスにイオンを注入した場合に生じる屈折率の最大変化量1.0%をはるかに超える大きな値となり、高分子光導波路の高機能化に十分寄与できる可能性があることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Irradiation of swift ions can be a good tool to give a new function to dielectrics. We carried out this research to clarify the applicability of these ion irradiation effects to polymer materials. We irradiated 1.0-MeV H⁺ ions to a fluorinated polyimide film and the refractive index was measured by spectroscopic ellipsometry. The increment in refractive index reaches as high as 3.3 %, much higher than the value observed in SiO₂ glass. Therefore, it is natural to assume that the ion irradiation to the polymer can be a good tool to fabricate a high-performance polymer-based optical waveguide.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	0	2,300,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	240,000	3,340,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学「電子・電気材料工学」

キーワード：イオン照射、屈折率上昇、高分子導波路、光制御材料、高密度化、絶縁材料、非晶質

1. 研究開始当初の背景

我々は、非晶質シリカガラスに高エネルギー水素イオンを打ち込むと、高密度化が生じ、密度上昇部の屈折率が高くなるので、これを

利用すれば機能性光透過材料やデバイスが作り出せることに気づき、国内外に基本特許を出願し、無事特許を取得した。つぎに、この特許化された技術の実用化を目指し、

NEDO の支援も受けた産学連携プロジェクトなどを実施し、これまでに、非晶質シリカガラス導波路をベースとした様々なデバイスの開発に成功した。具体的には、長周期グレーティング、偏波保持・脱偏波器、方向性合波・分波器等の導波路型光制御デバイスなどであり、いずれも性能的には既存のデバイスをしのぐ良好なものであった。

しかし、残念ながら、非晶質シリカガラス導波路をベースとしたこれらのデバイスは、シリカ系導波路の価格暴落など学術あるいは技術以外の側面が主要因となり、産業的には目の目を見ることはなかった。

一方、近年、さまざまな分野で高分子光導波路が注目を浴びてきている。そこで、この高分子光導波路においても、非晶質シリカガラス導波路と同様に、イオン照射により屈折率上昇を誘起させられるかどうかを検証することは、時宜を得た研究テーマであると考え、本挑戦的萌芽研究を立案した。高分子材料でもイオン照射により屈折率上昇することが確かめられれば、さらに、つぎのステップとして可能なら、高分子導波路型光制御デバイスの作成を試みたいとも考えた。

2. 研究の目的

上述のように、本研究の目的は、高分子光導波路型光制御材料作成を視野に、高分子材料への H^+ イオンおよび He^+ イオンなどのイオン照射により、微細な屈折率上昇部を作り出せるか調べることにある。すなわち、図 1 に示す構造式を持つフッ素化ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル(PMMA、アクリル樹脂の一種)やポリメチルペンテン(PMP)、ポリカーボネート(PC)といった透明度が極めて高く、光導波路・光透過材料となり得る有機高分子材料に H^+ イオンあるいは He^+ イオンを照射し、微細な周期構造を持った屈折率上昇部を作ることが出来れば、上述したシリカ系材料と同様に(1)長周期グレーティング、(2)偏波保持・脱偏波器(polarizer および depolarizer)、(3)方向性合波・分波器などを開発することができる筈である。

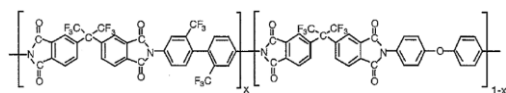


図 1 フッ素化ポリイミドの構造式

3. 研究の方法

高分子材料に、申請者らが中心になって開発したイオン加速器を用い、 H^+ イオンおよび He^+ イオンを、照射量を様々に変えながら注入する。どの程度の屈折率上昇が誘起されるかは、偏光顕微鏡や反射率測定、分光エリプソメトリなどの光学的な手法によって調べられる、また、表面段差計(Dektak)にてイオン照射後

の高分子試料膜表面の段差プロファイルを計測し、イオン照射部の凹みを調べることによっても屈折率上昇が推定できる。

シリカガラスにおいて実現したように屈折率上昇がイオンの飛程という極めて狭い領域においてのみ選択的に起これば、イオン注入誘起複屈折形成が可能となり、導波路型光制御材料作成が視野に入るので、その検証を行う。

4. 研究成果

イオン照射によって、結晶性試料の場合には密度が低下するので膨張するが、非晶質シリカや高分子などの場合には密度が上昇するので試料表面は凹む。すなわち、高分子における屈折率上昇は、イオン照射によって結合が切れた結果として高密度化に起因している。この仮定のもとで、体積変化率から屈折率上昇がローレンツ・ローレンスの関係式より算出できる。

平成 22 年度の実験として、まず、予備的な実験や文献の精査によって、候補として挙げたいくつかの高分子材料の中で、フッ素化ポリイミドが、本研究には一番適しているらしいことを突き止めた。

そこで、単結晶 Si 基板上にスピコート法により、膜厚 8.0 μm のフッ素化ポリイミドを堆積させ、申請者らが中心になって開発した早稲田大学大木研究室のタンデム型イオン加速器によって、加速エネルギー 950 keV の He^+ イオンを注入したのち、表面段差計(Dektak)にて表面段差プロファイルを計測した。その結果、図 2 に示されるように、イオンビームの幅 1.0 mm に対して、全半値幅 0.97 mm と幅のほぼ一致した凹みが見られた。たとえば、 $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の注入量における凹み約 270 nm より、フッ素化ポリイミドがイオン注入方向に押しつぶされ高密度化が起こっていると仮定し、体積変化率を算出したところ、6.8% 圧縮されたと見積もられた。一方、未照射時におけるフッ素化ポリイミドの屈折率は 1.547 である。これらを元にローレンツ・ローレンスの関係式より、屈折率上昇率を計算すると、 $\Delta n = 0.045$ となる。すなわち、イオン注入部の凹みが全て高密度化に起因していれば、フッ素化ポリイミドの屈折率は、 $0.045/1.547=2.9\%$ 上昇することになる。これは、シリカガラスにイオンを注入した場合に生じる屈折率の最大変化量 1.0 % をはるかに超える大きな値であり、高分子光導波路の高機能化に十分寄与できる可能性があることが分かった。

平成 23 年度には、平成 22 年度の成果を受けける形で引き続き、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の Si 基板上にスピコート法により、膜厚 8 μm のフッ素化ポリイミドを堆積させた。この体積膜を試料として用い、集束プロトンビーム描画装置

(芝浦工業大学フレキシブル実装工学研究センター)を用いて、ビーム断面積 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 程度の H^+ イオンを、加速エネルギー 1.0 MeV 、フルエンス $1 \times 10^{14} \sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ で照射した。その後、ハロゲンランプを励起源とした分光エリプソメトリ (SCI, FilmTek2000) によって、屈折率を測定した。その結果、図3に示されるように、実測された屈折率上昇は、イオン照射量の増加と共に上昇していることが確かめられた。なお、フルエンス $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の照射については、照射部の特定が困難であったので、屈折率および後述のラマン測定は行うことが出来なかったものの、フルエンス $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ においてはシリカガラスに同程度のイオンを注入した場合に生じる屈折率上昇率 0.35% とほぼ等しくなった。さらに、 H^+ イオンのフルエンスを $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とより高くすると、屈折率上昇率は 3.3% と極めて大きな値となった。この値は、前述のように、我々が、機能性光透過材料が作り出せるとして基本特許を出願・取得し、実際に(1)長周期グレーティング、(2)偏波保持・脱偏波器 (polarizer および depolarizer)、(3)方向性合波・分波器などを作成した非晶質シリカガラスにおける屈折率上昇率である 0.35% と比較して、著しく大きい。よって、本研究の目指したイオン注入誘起複屈折形成による高分子光導波路の高機能化は十分に実現できる可能性があることが分かった。

さらに、イオン照射によるフッ素化ポリイミド膜内の結合や分子振動等の変化を調べるために、ラマン分光測定を行った。結果を図4に示す。なお、ラマン散乱強度は種々の要因で変動するため、Siに帰属される試料の基板に起因するピークである 520 cm^{-1} ピークの高さが、全てのフルエンスで同一になるように揃えた。得られた各ピークは、 1378 cm^{-1} がイミド結合のC-N伸縮、 1620 cm^{-1} が芳香環のC-C伸縮、さらに 1787 cm^{-1} がカルボニル基のC=O結合に帰属され、フッ素化ポリイミドの構造を反映している。フルエンスが $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ を超えると、これらフッ素化ポリイミドの構造を示すピークは消える。また、フルエンスが $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以上では、徐々に $800 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトル全体が歪んで来る。さらに、フルエンスが $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ を超えると、フッ素化ポリイミドの構造を示すピークは消え、 1345 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} にブロードなピークが現れる。これら2つのブロードなピークは黒鉛状炭素に見られるピークであることが明らかとなり、最適なイオン照射量への指針を得ることが出来た。また、これらラマン分光測定の結果により、屈折率上昇は、イオン照射によって結合が切れた結果として高密度化に起因していることの直接的な証拠が得られた。

[今後の研究の推進方策]

上述のように、光機能デバイスの作成が原理的には可能であることは明確に示すことが出来た。また、高分子への軽イオン照射による影響の解明という点についても、ラマン分光による構造変化の知見など興味ある学術的成果を多数見いだすことが出来た。しかしながら、実際にデバイスを作成することは、諸般の事情で不可能であった。デバイス化には、たとえ試作としても、種々の装置を含め相当の資金が必要なことがわかった。また、これらのラマン分光測定結果により、必ずしも文科省的研究ではないという側面もあるので、うまく協力企業などが見つかればトライできることを期待したい。

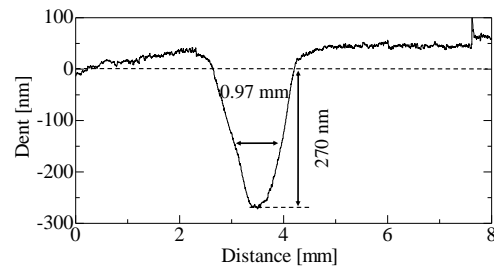


図2 He^+ イオン照射後の表面段差プロフィール

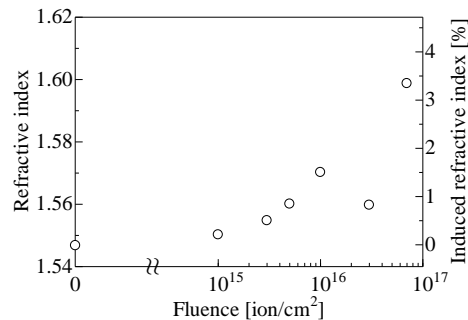
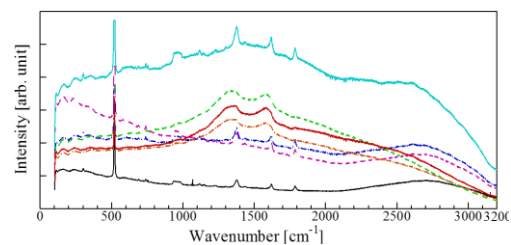


図3 H^+ イオン照射前後の屈折率実測値とその上昇率



— : before irradiation, - - : fluence $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,
 - · - : $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, — · — : $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, - - - : $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,
 - · - · - : $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, — · — · — : $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

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2件)

① Ken-ichi Nomura, Yoshimichi Ohki, Makoto Fujimaki, Xiaomin Wang, Koichi Awazu, and Tetsuro Komatsubara, "A Study of the Critical Factor Determining the Size of Etched Latent Tracks Formed on SiO₂ Glass by Swift-Cl-ion Irradiation", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 272, pp. 1-4, 2012.2, 査読あり

② Kazuki Sato, Yoshimichi Ohki, Ken-ichi Nomura, Makoto Fujimaki, and Koichi Awazu, "Shape-Sensitive Reflectance by Nanostructured Metal Attached on an Optical Waveguide-Mode Sensor", Nanotechnology, Vol. 22, pp. 245503(1)-245503(6), 2011.4, 査読あり

〔学会発表〕(計6件)

① 新井之貴, 大木義路, 齋藤圭祐, 西川宏之, "イオン照射によるフッ素化ポリイミドの屈折率上昇とその原因", 2011年度放電学会年次大会, 2011年11月26日, 東京大学(東京都)

② Y. Ohki, Y. Arai, S.J. Yu, K. Nomura, and M. Fujimaki, Various Ion-induced Phenomena Appearing in Dielectric Materials and Their Applications to Optical Devices and Biosensors, 2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials, 2011年09月07日, 同志社大学(京都府)

③ 劉昇俊, 上田雄二, 大木義路, 藤巻真, "高エネルギーイオン照射による非晶質物質の屈折率上昇とその導波路型光制御デバイス

への応用", 第41回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, D-1, pp. 101-104, 2010.11, 秋田

④ 劉昇俊, "導波路型光制御デバイスへのイオン注入効果", 放電学会若手セミナー2010ポスターセッション予稿集, p. 1, 2010.9, 沖縄

⑤ Ken-ichi Nomura, Yoshimichi Ohki, Makoto Fujimaki, Xiaomin Wang, Koichi Awazu, and Tetsuro Komatsubara "A Critical Factor Determining the Sizes of Etched Latent Tracks in Silica Glass Formed by Swift Cl Ions", 17th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2010.8, Montreal, Canada

⑥ 野村健一, 大木義路, 藤巻真, 王曉民, 粟津浩一, 小松原哲郎, "高速重イオン照射により絶縁体中に生じる構造変化の機構と微細加工への応用", 第23回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会プロシーディングス, pp.73-76, 2010.11 (発表日: 2010年7月3日, 東京大学(東京))

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木 義路 (OHKI YOSHIMICHI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 70103611

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

劉 昇俊 (YU SEUNG-JUN)
早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号: 90516668
(H20のみ)