ポリマー多層膜光素子

小見門 利行, 井上 梓, 増田 康一, 安藤 隆史, 梅垣 真祐

慶應義塾大学 理工学部 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1)

Optical Devices Using Polymeric Multi-Layers

Toshiyuki KOMIKADO, Azusa INOUE, Koichi MASUDA, Takashi ANDO, and Shinsuke UMEGAKI

Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

(Received April 5, 2004)

High-reflection multi-layered mirrors have ever been fabricated using inorganic dielectric materials. Their fabrication methods are almost all based on vacuum evaporation or sputtering. On the other hand, polymeric thin-films such as photo-resists can be easily obtained by spin coating. In this study, we report the results of fabrication of the multi-layered mirrors by spin coating of two different polymers. Optical thickness of layers for $\lambda/4$ was controlled by adjusting concentration of solutions and by changing rotation speed of spin coating. Simple repetitive-processes of spin coating and drying solvents yielded reflectivity higher than 99 % at a wavelength of 633 nm after stacking 49 layers. We also report possible applications for novel photonic-devices using polymeric high-reflection multi-layered mirrors or all-polymeric functional devices.

Key Words: Polymeric multi-layered mirror, Spin coating, All-polymeric device

1. はじめに

光学多層膜は高反射ミラー, 干渉フィルター, 反射防止膜などに用いられる。これらは $\lambda/4$ 波長光学膜厚を交互積層したり, $\lambda/2$ 波長の奇数倍の中間層を設けたりして構成されるが, 従来, 金属や TiO_2 , SiO_2 などの無機誘電体を用いて真空蒸着法, スパッタリング法, イオンアシスト法などにより作製されてきた。真空中での作製では水晶振動子のモニターによる精密な膜厚制御が可能である反面, 化学量論的組成を有する薄膜を得るため O_2 分圧, 基板温度などのパラメーターを調整・制御する必要がある。結果として高コストの真空設備, 技術の蓄積が必要となる。

近年, ガラスに代わる光学材料としてポリマー, プラスティックスが軽量性, 加工性の良さから盛んに利用されるようになってきた。透明なポリマー材料の開発に伴い, ポリマー基板上への無機誘電体多層膜コーティングが研究^{1,2)}されているが, ポリマー自身の多層膜化に関する研究は極めて少ない。ポリマー材料の薄膜作製技術は多様である。射出成形, キャスティング, デイップコート, スプレー, スピンコートなどのウェットプロセス, 無機材料と同様のスパッタリング法などのドライプロセス等, 多岐にわたる。中でもスピンコートによる薄膜作製は, 半導体製造工程におけるフォトレジストの塗布, DVD光ディスクの色素記録層の成膜など簡便かつ安

価な方法として広く利用され, スピンコート時の溶液膜の流動解析^{3,4)}, 均一薄膜形成過程の条件解析⁵⁾も数多く報告されている。本稿では, 真空環境を用いず, ポリマー溶液のスピンコートと溶媒の乾燥を繰り返す, 安価で単純なプロセスを用い, 膜厚を制御して高反射多層膜を作製した結果およびその耐光性を評価した結果について述べ, 無機材料には無いポリマー材料の可撓性や染色性を活かした素子応用を探る。

2. 高反射多層膜の研究動向

高反射多層膜の基本構造は, Fig. 1に示すように $\lambda/4$ 光学膜厚毎に高屈折率層, 低屈折率層を交互積層した形となっており, 一種の1次元フォトニック結晶とみなすことができる。

膜面への垂直入射光に対する反射率 R は式(1)で与えられる。

$$R = \left[\frac{1 - (n_H/n_L)^{2q}(n_H^2/n_S)}{1 + (n_H/n_L)^{2q}(n_H^2/n_S)} \right]^2 \quad (1)$$

ここで, n_H , n_L は高屈折率層(H層), 低屈折率層(L層)の屈折率, n_S は基板の屈折率, q は(HL)層の周期数である。式(1)から, 屈折率比 n_H/n_L が大きいほど低積層数で高反射が実現でき, その帯域幅が広くなることがわかる。一般

Fig. 1 Multi-layered structure for high reflection.

に可視から近赤外域レーザー出力鏡用材料としては、この領域で透明な無機誘電体 TiO_2 、 SiO_2 の組合せや Ta_2O_5 、 SiO_2 などが用いられている。

高反射多層膜作製法やその材料に関する研究は概ね3つの動向に分けられる。(1)屈折率比の大きな材料の開発、(2)作製手法の改良あるいは新規作製法の開発、(3)多層膜素子の機能化である。

(1)L層用無機材料 SiO_2 より屈折率が低く、紫外から近赤外域にかけて透明な有機ポリマーとしてテフロンAFやフルオロカーボンポリマー(CF_x)がある。前者では無機材料 ZnS をH層として用い熱蒸着⁶⁾により(HL)の周期数4/合計9層で98%(1064 nm)が達成され、後者では TiO_2 をH層として用いイオンビームスパッタ法⁷⁾により周期数3/合計7層で98%(850 nm)、周期数6/合計13層で99%(350 nm)が得られている。逆にポリマー側を高屈折率とした例として、 CF_x に金微粒子を共スパッターして1.35近辺の屈折率を1.7まで高くした例⁸⁾、ポリフェニレンビニレンに TiO_2 ナノ微粒子を分散させてH層もL層も作製した例^{9,10)}がある。

(2)屈折率の異なる2種のポリマーを用いたスピコート法による作製^{11,12)}、ブロック重合ポリマーの自己組織化を利用して屈折率周期構造を生成する方法^{13,14)}、ゾルゲル溶液による作製¹⁵⁾、2種のポリマー前駆体の気相からのプラズマ重合による高屈折率比をもつポリマー多層膜の作製¹⁶⁾などが挙げられる。

(3)面発光レーザーに用いられる半導体DBR¹⁷⁾を導電性ポリマーによって実現した例¹⁹⁾、ポリマー多層膜厚の圧力、温度による可変性¹¹⁾などがある。

3. ポリマーのスピコート法による 高反射多層膜の作製

2種のポリマーのスピコーティングにより所望の光学多層膜ができれば、高コストの真空環境が不要となり、汎用的なスピナーを用いて簡便な作製が可能となる。ここでは筆者らのここ数年の成果^{20,21)}について紹介する。最近になってわかったことであるが、スピコート法による高反射多層膜の作製は筆者らが最初ではない。Kimuraら¹¹⁾によって25年前に試みられていた。2種のポリマーとして、H層にはポリスチレン(PS : $n = 1.58$, 600 nm)、L層にはポリビニルアルコール(PVA : $n = 1.53$, 600 nm)を用い、それぞれトルエン、水を溶媒として使用している。 PS と PVA の屈折率差が小さいため、実にH、L層を合計170層も積層して90%以上の反射率を得ている。また最近、A. L. Alvarez¹²⁾らは、H層にポリビニルカルバゾール

(PVK : $n = 1.72$, 550 nm)、L層に PVA ($n = 1.55$, 550 nm)を用い、それぞれトルエン、水を溶媒として作製した結果を報告している。H層、L層を合計20層ほど積層し、50%程度の反射率が得られている。これらスピコート法による多層膜作製に共通するのは、HL各層とも $\lambda/4$ 光学膜厚の制御が不十分であるため高反射帯域幅が非常に狭くなってしまい、それに付随して高反射を得るために積層数をさらに多くする必要がある点、目標波長における高反射を実現できていない点、作製環境に左右されやすい水溶性ポリマーを使用している点である。筆者らの成果は第2、3の問題点を克服している。

スピコート法による多層膜作製の際、材料に求められる条件は①高屈折率、低屈折率ポリマーの屈折率比 n_H/n_L が大きいこと、②多層構造構築のため2種のポリマーに対する溶媒は互いに非溶媒であること、③低吸収、低散乱なアモルファスポリマーであることである。これらの条件を満たすポリマーとしてH層に PVK 、L層にセルロースアセテート(CA : $n = 1.48$, NaD線)を選択した。上記の例に比べると、これら2種のポリマーの組合せからはより大きな屈折率比が得られ、水溶性ポリマーを用いないという利点がある。 PVK は様々なポリマーの中でも屈折率が1.68(NaD線)と大きく、一般的有機溶媒に可溶であるが、エステル系・アルコール系溶媒には溶解しない特性をもっている。一方、半合成高分子として知られている CA は、側鎖の水酸基のエステル化の程度(酢化度)によって溶媒に対する溶解性が大きく変化するポリマーである。この CA の特性を溶解度制御に利用し、H層に PVK その溶媒には CA を溶解しないクロロベンゼン、L層には酢化度55%の CA その溶媒には PVK を溶解しないジアセトンアルコールの組合せを用いた。

スピコート法による薄膜作製においては、無機材料を蒸着する際の水晶振動子による厚さモニターはできない。膜厚制御に関しては当初、材料の正確な屈折率の値を知る必要があると考えていたが、以下の手順で $\lambda/4$ 光学膜厚制御が可能であることがわかった。①まず、NaD線でのポリマー屈折率と触針法によるガラス基板上的単層膜厚測定を基に、 $\lambda/4$ 光学膜厚を与える溶液濃度を大まかに見積もる。②見積もりより若干濃い溶液から単層膜を作製し、分光光度計を用いて単層膜の透過率を測定する。H層である PVK の場合は最小透過率、L層である CA の場合は最大透過率を与える $\lambda/4$ 光学膜厚の波長 λ を求める。この波長 λ は目標とする設計波長より長くなるようにしておく。③このポリマー溶液に溶媒を加え、徐々に溶液濃度を下げつつ単層膜透過率を測定し、設計波長の $\lambda/4$ 光学膜厚に近づける。④設計波長の $\lambda/4$ 光学膜厚に近づいたらスピナー回転数を微調整する。以上により、設計波長に対する溶液濃度およびスピナー回転数を決定する。

決定された溶液濃度、スピナー回転数を用い、1層塗布毎に80℃で20分のベーキング、溶媒乾燥を繰り返して、ポリマー多層膜を作製した。しかしながら、基板上への塗布と塗布した膜上への塗布では条件が多少異なる。そこで、⑤その後の積層中の反射率最高波長が設計波長からシフトした場合、スピナー回転数を100 rpm程度微調し

て修正しながら塗布を行う²¹⁾。Fig. 2は設計波長を1064 nmとして(HL)の周期数18/合計39層、積層した例である。層数増加に伴う透過率の減少つまり反射率の増大が確認される。しかし、1064 nmにおける透過率は10 %、最小透過率2 %は1028 nmで得られている。これは層毎の膜厚に $\lambda/4$ 光学膜厚からのずれがあったことが理由である。反射率最高波長の積層毎のシフト量からずれを見積もったところ、1層あたり $0.04 \times \lambda/4$ 光学膜厚、8~9 nmであることがわかった。設計波長からのシフトを積層毎に補正できるか否か、理論的に評価した結果がFig. 3である。Fig. 3は、15層まで $0.96 \times \lambda/4$ 光学膜厚、15層以降 $1.02 \times \lambda/4$ 光学膜厚としたもので次第に設計波長に近づいている。実験ではこの修正をもっと初期の積層段階で行った結果、様々な設計波長に対してほぼ設計波長通りの反射率を得ることが可能となった。

上述の材料と膜厚制御法を用い、He-Neレーザー発振波

Fig. 2 Transmission spectra of multi-layered mirrors. Numbers of stacked layers are shown in the figure.

Fig. 3 Theoretically calculated plots. They are plotted assuming 4 % thinner deviation from a designed quarter-wavelength in stacking 15 layers except for the 1st layer and 2 % thicker correction in stacking the 16th to the 39th layer. The wavelength of the maximum reflectivity is shown for each of the odd-numbered layers. Here, the designed wavelength is 1064 nm.

長633 nmを設計波長として、熔融石英基板上に作製した高反射多層膜の透過率スペクトルをFig. 4に示す。積層数は49層である。Fig. 5は作製されたミラーの写真である。左が無機誘電体多層膜ミラー、右がポリマー多層膜ミラーである。透過率が1 %以下に抑えられたストップ・バンドが存在しているのがわかる。面内の反射率の均一性は無機誘電体ミラーとはほぼ同程度であった。以上の結果は、繰り返し積層の再現性があること、1層の膜厚制御の精度がnm程度であることを示しており、“ローテクによるナノテク”であるといえる。

4. ポリマー多層膜を用いた光素子

4.1 マイクロチップNd³⁺:YVO₄レーザーの連続およびQスイッチ発振

上記の方法で作製したポリマー多層膜をマイクロチップNd³⁺:YVO₄レーザーの出力ミラーとして使用して連続(CW)およびQスイッチ発振²¹⁾を確認した。まず、Nd³⁺:YAGレーザーを照射して表面反射率分布を測定したところ、10×10 mm²の範囲において平均反射率90.6 %、標準偏

Fig. 4 Transmission spectrum of a multi-layered mirror with 49 stacked layers for a designed wavelength of 633 nm.

Fig. 5 Photograph of the polymeric multi-layer-coated mirror. For comparison, an inorganic mirror is shown in the left-hand side.

差2.1%(1064 nm)の反射率分布であった。このポリマー多層膜平面ミラーを用いたCW発振では、励起半導体レーザー(発振波長809 nm)300 mWから9.4 mW, また繰り返しレート1.42 kHzのQスイッチ発振では、同じ励起パワーから平均パワー0.4 mW, ピークパワー7.6 Wが得られた。Qスイッチ動作には圧電ポリマー, ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を使用した。Fig. 6に示すように、分極方向が逆向きになるように張り合わせたバイモルフ構造のポリマー(厚さ120 μm)を用い、1辺を固定して数100 VのAC電圧を印加すると10 mm長の先の自由端が左右に ± 10 mmほどの振幅で振動する。振動する出力ミラーを用いれば、かつて使われたことのある回転鏡、回転プリズムと同様にQスイッチ動作が得られる。実験はこのバイモルフ・ポリマーにカバー・ガラス基板のミラーを装着して行われた。しかしながら実用的な素子进行と、透明圧電ポリマー自身をミラー化することが望ましい。そのようなことを可能にするのが、スピコート法で得られるフレキシブルなポリマー多層膜である。

4.2 光制御素子その他

高反射ミラーを対向させて配置するファブリ・ペロー干渉フィルターの研究・開発対象として、光通信におけるチャンネル切換スイッチ²²⁾などがある他、1次の電気光学(EO)材料や圧電材料を中間層として用い、ストップ・バンドあるいはフォトニック結晶禁制バンド中の不純物レベルを制御して低電圧駆動の変調素子とする動きもある。いずれの機能素子もポリマー多層膜を用いれば、中間層も電場配向ポリマー²³⁾や無機圧電材料に比べて極めて大きな変位・変形が得られる圧電ポリマーとすることによって、一体化されたコンパクトな素子を構成することができる。

積層するポリマー自身の機能化ができれば、低電圧駆動・高速のファブリ・ペローEOポリマーやファブリ・ペロー圧電ポリマーが構築できる他、レーザー色素をドープして波長同調可能な色素レーザー、非線形色素を取り込んで高効率波長変換素子なども構築可能である。

Fig. 6 Bending of a bimorph structure of polymers.

5. 耐光性

ポリマーの光素子化を考える上で、その材料や素子構造に依存する耐光性の評価は重要である。バルク状の物質に比べると光学薄膜のレーザー損傷しきい値(LIDT: Laser-Induced Damage Threshold)は低い。LIDTの向上のため、 $\lambda/4$ 光学膜厚以外での設計や保護膜塗布などが試みられている^{24,25)}。また、レーザー色素をドープしたポリマーのLIDT評価の例²⁶⁾もある。一般的にLIDTは機構が多様であるため、定量的評価は困難で用途に応じた損傷試験が必要となる。

筆者らはその定量化を考え3次の非線形光学効果の評価に用いられるZ掃引法²⁷⁾に着目し、連続パルス照射下において、1064 nmに対して異なる反射率を有するポリマー多層膜のLIDT評価を行った。光源には繰り返しレート10 Hz, パルス幅9 nsのNd³⁺:YAGレーザーを用いた。サンプルを光軸方向に掃引することで照射ビーム強度を変化させ、透過光プロファイルを測定、そのプロファイル変化から損傷しきい値を見積もった結果をTable 1に示す。積層数増加に伴い損傷しきい値が下がる傾向にあり、積層に伴う内部定在波電界の増加を示唆する結果を得た。一般的比較はできないが、無機誘電体多層膜と比べると損傷しきい値は1桁小さい値となった。また、損傷機構はPVKの場合フォトリチングであったが、CAの場合は未解明である。

6. まとめと課題

種々の多層膜作製法の中でも真空環境を必要としないポリマーのスピコート法は、簡便で低コストであるだけでなく、無機材料のみによる多層膜では考えられない様々な素子への応用も期待できる。課題は、(1)ポリマーの屈折率がおよそ1.3~1.7の範囲にあるため、高い屈折率比が得られないこと、(2)溶媒との相溶性を考慮しなければならないため選択するポリマーに制約があること、(3)短波長域反射ミラー作製においては薄い $\lambda/4$ 光学膜厚を必要とするが、その際、本稿では述べなかった既製下層への溶媒の浸透が起きることなどである。(1)の課題に対しては、ナノ微粒子分散、色素分散などが考えられる。(2)、(3)の課題に対しては、UV架橋樹脂等を用いる耐薬品性の向上などがあり得る。いずれも材料開発に携わる化学系の研究者、技術者の協力無くしては解決できない

Table 1 Laser-induced-damage threshold of polymeric multilayered mirrors.

Number of stacked layers	Reflectivity (%) @1064nm	LIDT (MW/cm ²)
7	38	138 $\pm$ 85
11	53	71 $\pm$ 37
17	71	72 $\pm$ 22
21	82	41 $\pm$ 14
27	89	38 $\pm$ 6

問題である。

参考文献

- 1) U. Schulz, U. B. Schallenberg, and N. Kaiser: Appl. Opt. **42** (2003) 1346.
- 2) W. T. Pawlewicz, P. M. Martin, R. W. Knoll, and I. B. Mann: Proc. SPIE **678** (1986) 134.
- 3) S. A. Jenekhe: Ind. Eng. Chem. Fundam. **23** (1984) 425.
- 4) C. J. Lawrence: Phys. Fluids. **31** (1988) 2786.
- 5) D. Meyerhofer: J. Appl. Phys. **49** (1978) 3993.
- 6) R. Chow, G. E. Loomis, and R. L. Ward: J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 63.
- 7) A. Convertino, A. Valentini, T. Ligonzo, and R. Cingolani: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 732.
- 8) A. Convertino, A. Valentini, and R. Cingolani: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 322.
- 9) N. Kambe, Y. D. Blum, B. Chaloner-Gill, C. Honeker, and D. B. MacQueen: Proc. SPIE **4905** (2002) 1.
- 10) P. K. H. Ho, N. Tessler, and R. H. Friend: Synth. Metals **102** (1999) 1020.
- 11) M. Kimura, K. Okahara, and T. Miyamoto: J. Appl. Phys. **50** (1979) 1222.
- 12) A. L. Alvarez, J. Tito, M. B. Vaello, P. Velasquez, R. Mallavia, M. M. Sanchez-Lopez, and S. Fernandez de Avila: Thin Solid Films **433** (2003) 277.
- 13) H. Kosonen, S. Valkama, J. Ruokolainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. ten Brinke, and O. Ikkala: Eur. Phys. J. E **10** (2003) 69.
- 14) K. M. Lenahan, Y. Liu, and R. O. Claus: Proc. SPIE **3675** (1999) 74.
- 15) D. P. Partlow and T. W. O'Keefe: Appl. Opt. **29** (1990) 1526.
- 16) H. Jiang, W. E. Johnson, J. T. Grant, K. Eyink, E. M. Johnson, D. W. Tomlin, and T. J. Bunning: Chem. Mater. **15** (2003) 340.
- 17) K. Tai, L. Yang, Y. H. Wang, J. D. Wynn, and A. Y. Cho: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2496.
- 18) P. K. H. Ho, D. S. Thomas, R. H. Friend, and N. Tessler: Science **285** (1999) 233.
- 19) T. Fujihara, T. Komikado, A. Inoue, and S. Umegaki: The 87th OSA annual meeting Frontiers in Optics / Laser Science XIX, Tucson, October (2003) 77.
- 20) T. Komikado, T. Fujihara, A. Inoue, K. Kino, T. Iwamura, and S. Umegaki: 7th International Conference on Organic Nonlinear Optics / International Conference on Organic Photonics and Electronics, Sorak, November (2003) 202.
- 21) 小見門 利行, 井上 梓, 増田 康一, 藤原 隆, 梅垣 真祐: O plus E **26** (2004) 171.
- 22) M. Lequime, R. Parmentier, F. Lemarchand, and C. Amra: Appl. Opt. **41** (2002) 3277.
- 23) K. Harada, K. Munakata, M. Itoh, N. Yoshikawa, H. Yonezu, S. Umegaki, and T. Yatagai: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 4393.
- 24) J. H. Apfel: Appl. Opt. **16** (1977) 1880.
- 25) S. Motokoshi, H. Yoshida, K. Yoshida, T. Yamanaka, and S. Nakai: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1530.
- 26) W. J. Wadsworth, S. M. Giffin, I. T. McKinnie, J. C. Sharpe, A. D. Woolhouse, T. G. Haskell, and J. Smith: Appl. Opt. **38** (1999) 2504.
- 27) M. S. Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland: IEEE J. Quantum Electron. **26** (1990) 760.